

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Februar 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/010120 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 25/22**,
43/225, 49/697, 49/755, C07D 307/79, C09K 19/32,
19/34, G02F 1/13

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/08085**

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juli 2002 (19.07.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 35 499.1 20. Juli 2001 (20.07.2001) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REIFFENRATH**,
Volker [DE/DE]; Jahnstrasse 15, 64380 Roßdorf (DE).
HECKMEIER, Michael [DE/DE]; Gutenbergstrasse 7,
69502 Hemsbach (DE). **BREMER, Matthias** [DE/DE];
Schepp Allee 51, 64295 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

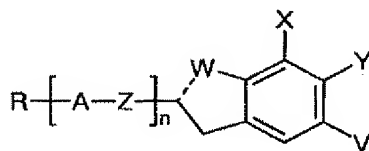
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

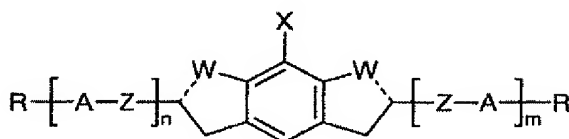
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **INDANE COMPOUNDS WITH NEGATIVE DIELECTRIC ANISOTROPY**

(54) Bezeichnung: **INDANVERBINDUNGEN MIT NEGATIVEM DIELEKTRISCHER ANISOTROPIE**



(Ia)



(Ib)

(57) Abstract: The invention relates to indanes with negative $\Delta\epsilon$ of formula (Ia) or (Ib), where R, A, Z, X, Y, V, W, n and m have the meanings given in claim 1. The compounds are particularly suitable for the production of VA-TFT displays.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Indane mit negativem $\Delta\epsilon$ der Formel (Ia) oder (Ib), wobei R, A, Z, X, Y, V, W, n und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen. Die Verbindungen eignen sich besonders zur Herstellung von VA-TFT-Displays.

WO 03/010120 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

INDANVERBINDUNGEN MIT NEGATIVER DIELEKTRISCHER ANISOTROPIE

Die Erfindung betrifft Indanverbindungen mit negativem $\Delta\epsilon$

5

Flüssigkristalle haben ein breites Anwendungsfeld gefunden, seitdem vor etwa 30 Jahren die ersten kommerziell anwendbaren flüssigkristallinen Verbindungen aufgefunden wurden. Bekannte Anwendungsgebiete sind insbesondere Anzeigedisplays für Uhren oder Taschenrechner, oder große
10 Anzeigetafeln, wie sie in Bahnhöfen, Flughäfen und Sportarenen verwendet werden. Weitere Anwendungsgebiete sind Displays von tragbaren Computern oder Navigationssystemen sowie Videoapplikationen. Insbesondere für die zuletzt genannten Anwendungen werden hohe Anforderungen an Schaltzeiten und den Kontrast der Abbildungen gestellt.

15

Die räumliche Ordnung der Moleküle in einem Flüssigkristall bewirkt, daß viele seiner Eigenschaften richtungsabhängig sind. Von Bedeutung für den Einsatz in Flüssigkristallanzeigen sind dabei insbesondere die Anisotropien im optischen, dielektrischen und elasto-mechanischen Verhalten. Je
20 nachdem, ob die Moleküle mit ihren Längsachsen senkrecht oder parallel zu den beiden Platten eines Kondensators orientiert sind, hat dieser eine andere Kapazität; die Dielektrizitätskonstante ϵ des flüssigen Kristalls ist also für die beiden Orientierungen verschieden groß. Substanzen, deren Dielektrizitätskonstante bei senkrechter Orientierung der Molekül-Längsachsen zu den Kondensatorplatten größer ist als bei paralleler Anordnung,
25 werden als dielektrisch positiv bezeichnet. Die meisten flüssigen Kristalle, die in herkömmlichen Displays Verwendung finden, fallen in diese Gruppe.

30

Für die dielektrische Anisotropie spielen sowohl die Polarisierbarkeit des Moleküls als auch permanente Dipolmomente eine Rolle. Beim Anlegen einer Spannung an das Display richtet sich die Längsachse der Moleküle so aus, daß die größere der dielektrischen Konstanten wirksam wird. Die Stärke der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld hängt dabei von der Differenz der beiden Konstanten ab. Bei kleinen Differenzen sind höhere
35 Schaltspannungen erforderlich als bei großen. Durch Einführen geeigneter

polarer Gruppen wie Nitrile (CN-) oder Fluor in die Flüssigkristallmoleküle läßt sich ein weiterer Bereich von Arbeitsspannungen realisieren.

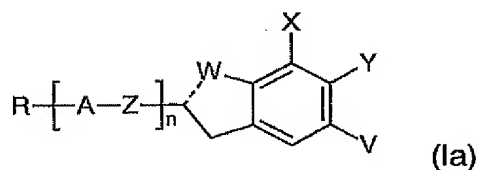
- 5 Bei den in herkömmlichen Flüssigkristallanzeigen verwendeten flüssigkristallinen Molekülen ist das entlang der Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment größer als das senkrecht zur Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment. Die Orientierung des größeren Dipolmoments entlang der Längsachse des Moleküls bestimmt auch die Orientierung des Moleküls in einer Flüssigkristallanzeige im feldfreien Zustand. Bei den am weitesten verbreiteten TN-Zellen (nach englisch „twisted nematic“, verdreht nematic) ist eine nur etwa 5 bis 10 μm dicke flüssigkristalline Schicht zwischen zwei ebenen Glasplatten angeordnet, auf die jeweils eine elektrisch leitende, transparente Schicht aus Zinnoxid oder Indium-Zinnoxid als Elektrode aufgedampft ist. Zwischen diesen Filmen und der flüssigkristallinen Schicht befindet sich eine ebenfalls transparente Orientierungsschicht, die meist aus einem Kunststoff (z.B. Polyimiden) besteht. Sie dient dazu, durch Oberflächenkräfte die Längsachsen der benachbarten kristallinen Moleküle in eine Vorzugsrichtung zu bringen, so daß sie im spannungsfreien Fall einheitlich mit der gleichen Orientierung flach oder mit demselben kleinen Anstellwinkel auf der Innenseite der Displayfläche aufliegen. Auf der Außenseite des Displays sind zwei Polarisationsfolien, die nur linear polarisiertes Licht ein- und austreten lassen, in bestimmten Anordnungen aufgeklebt.
- 20
- 25 Mit Flüssigkristallen, bei denen das größere Dipolmoment parallel zur Längsachse des Moleküls orientiert ist, sind bereits sehr leistungsfähige Displays entwickelt worden. Dabei kommen meist Mischungen von 5 bis 20 Komponenten zum Einsatz, um einen ausreichend breiten Temperaturbereich der Mesophase zu erreichen sowie kurze Schaltzeiten und niedrige Schwellenspannungen. Schwierigkeiten bereitet jedoch noch die starke Blickwinkelabhängigkeit bei Flüssigkristallanzeigen, wie sie beispielsweise für Laptops verwendet werden. Die beste Abbildungsqualität läßt sich erreichen, wenn die Fläche des Displays senkrecht zur Blickrichtung des Betrachters steht. Wird das Display relativ zur Betrachtungsrichtung gekippt, verschlechtert sich die Abbildungsqualität unter Umständen drastisch. Für einen höheren Komfort ist man bemüht, den Winkel, um den
- 30
- 35

das Display von der Blickrichtung eines Betrachters verkippt werden kann, möglichst groß zu gestalten. In jüngerer Zeit sind Versuche unternommen worden, zur Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit flüssigkristalline Verbindungen einzusetzen, deren Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse größer ist als parallel zur Längsachse des Moleküls. Im feldfreien Zustand sind diese Moleküle also senkrecht zur behandelten oder beschichteten Glasfläche des Displays orientiert. Dabei konnte eine Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit erreicht werden. Derartige Displays werden als VA-TFT-Displays bezeichnet von englisch „vertical align“.

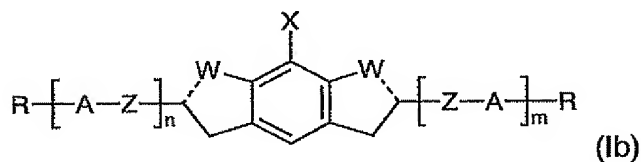
Die Entwicklung auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Materialien ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Zur Verbesserung der Eigenschaften flüssigkristalliner Anzeigeelemente ist man ständig bemüht, neue Verbindungen zu entwickeln, die eine Optimierung derartiger Displays ermöglichen.

Aufgabe der Erfindung ist daher, flüssigkristalline Verbindungen mit vorteilhaften Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der Formel (Ia) oder (Ib)



oder



wobei bedeutet

- 5 R jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten, einen einfach durch $-\text{CF}_3$ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Oxaalkyl-, Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen Oxaalkenylrest mit 3 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{OCO-O}-$ so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt mit einander verknüpft sind,
- 10 A jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin $=\text{CH}-$ ein- oder zweimal durch $=\text{N}-$ ersetzt sein kann, und das ein- bis viermal unabhängig voneinander mit Halogen ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$), $-\text{CN}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{F}$, $-\text{OCHF}_2$ oder $-\text{OCF}_3$ substituiert sein kann, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Cyclohexadienylen, worin $-\text{CH}_2-$ ein- oder zweimal unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$ oder $-\text{S}-$ ersetzt sein kann, und die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können,
- 15 Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CO-O}-$, $-\text{O-CO}-$, $-\text{O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-O-}$, O-CF_2- oder eine $-\text{CF}_2\text{-O-}$ Gruppe,
- 20 X $-\text{H}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{NCS}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$,
- Y, V jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten, einen einfach durch $-\text{CF}_3$ oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest, Alkoxyrest, Alkenylrest oder Alkinyrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{OCO-O}-$ so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind,
- 25 Y zusätzlich auch $-\text{F}$ oder $-\text{Cl}$,
- 30 Y zusätzlich auch $-\text{F}$ oder $-\text{Cl}$,
- 35 Y zusätzlich auch $-\text{F}$ oder $-\text{Cl}$,

W jeweils unabhängig voneinander -O-, -C(O)-, -CHF- oder -CF₂- bzw. -CH= oder -CF= und zusätzlich auch -CH₂- in Formel (Ib),

5 n, m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4

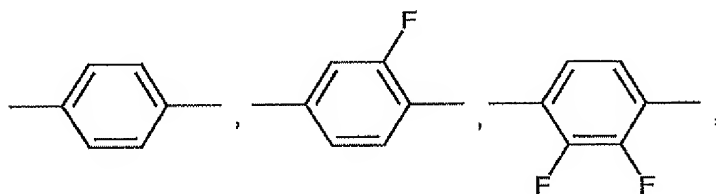
und die gepunktete Linie für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht, mit der Maßgabe, dass X in Formel (Ib) ≠ H ist, wenn W zweimal -CH₂- ist.

10 In den allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) sind A jeweils unabhängig voneinander bevorzugt gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen, gegebenenfalls substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal durch -O- ersetzt sein kann, oder gegebenenfalls substituiertes 1,4-Cyclohexenylen.

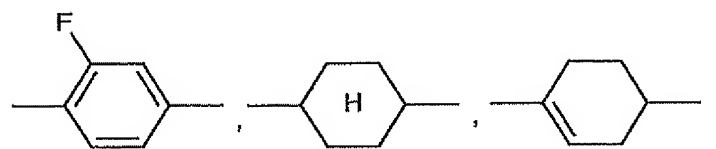
15

Besonders bevorzugt sind A jeweils unabhängig voneinander

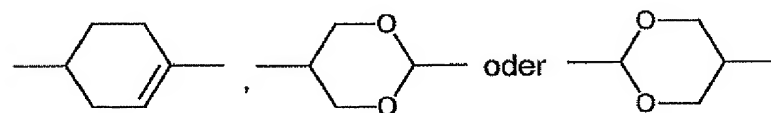
20



25



30



R, Y und V in den allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach bevor-

35

zugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy.

5 R, Y und V können jeweils unabhängig voneinander Oxaalkyl sein, vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl.

10 R, Y und W können jeweils unabhängig voneinander ein Alkenylrest mit 2 – 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 7 C-Atome. Er ist demnach insbesondere Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl.

15 R, Y, und V können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, in dem eine CH₂-Gruppe durch –O- und eine durch –CO- ersetzt ist, wobei diese bevorzugt benachbart sind. Somit beinhaltet dieser eine Acyloxygruppe –CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe –O-CO-. Vorzugsweise sind dieser geradkettig und hat 2 bis 6 C-Atome.

20 R, Y und V können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes –CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch –CO- oder –CO-O- oder –O-CO- ersetzt ist, wobei dieser geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome.

30 R, Y und V können jeweils unabhängig voneinander ein einfach durch –CN oder –CF₃ substituierter Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, wobei diese vorzugsweise geradkettig sind. Die Substitution durch –CN oder –CF₃ ist in beliebiger Position.

35 R, Y und V können jeweils unabhängig voneinander ein mindestens einfach durch Halogen substituierter Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, wobei diese Reste vorzugsweise geradkettig sind und Halogen vorzugsweise –F oder –Cl ist. Bei Mehrfachsub-

stitution ist Halogen vorzugsweise -F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Rest ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise ist er in ω -Position.

5

R, Y und V können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest sein, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, wobei dieser geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome.

10

Bevorzugt sind R, Y und V in den allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) Wasserstoff oder ein Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen.

15

Y ist zusätzlich bevorzugt -F oder -Cl, insbesondere -F.

Bevorzugte Indane der allgemeinen Formel (Ia), bzw. (Ib) weisen einen oder zwei Cyclen A auf.

20

Die Verbindungen besitzen ein negatives $\Delta\epsilon$ und eignen sich daher für eine Verwendung in VA-TFT-Displays. Sie zeigen eine sehr gute Verträglichkeit mit den üblichen, in Flüssigkristallmischungen für Displays verwendeten Substanzen.

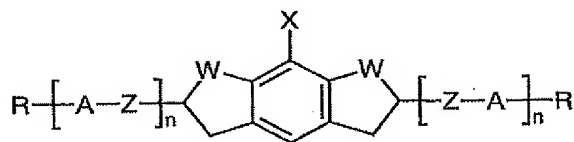
25

Durch die Substituenten X und W im Indangerüst wird ein Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse erzeugt, das gegebenenfalls durch geeignete Substituenten in den Flügелеinheiten ZAZAR weiter verstärkt werden kann. Im feldfreien Zustand richten sich die Verbindungen der Formeln (Ia) bzw. (Ib) mit ihrer Moleküllängsachse senkrecht zur Glasfläche eines Displays aus.

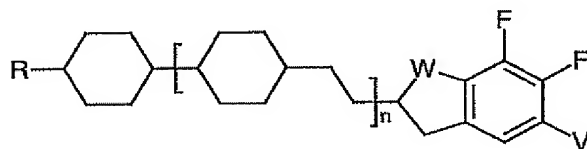
30

Als besonders geeignet haben sich die im folgenden aufgeführten Gruppen von Verbindungen gezeigt, wobei W, V, A, Y, Z, R, n und m die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

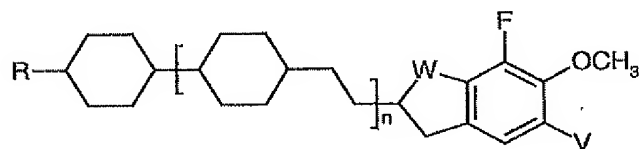
35



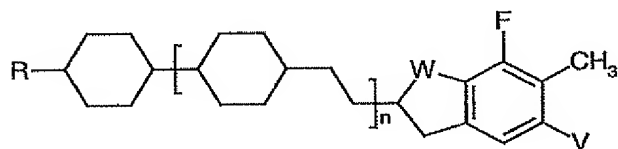
5



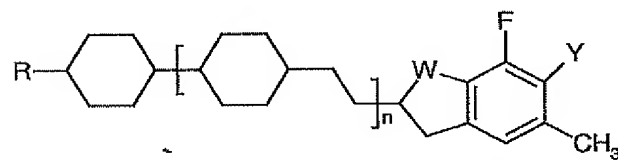
10



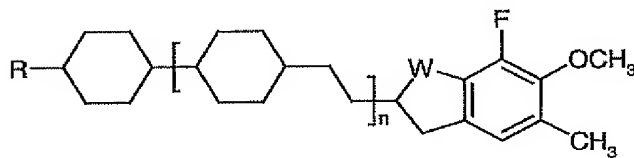
15



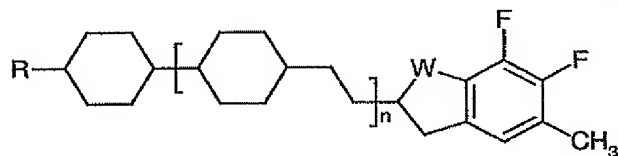
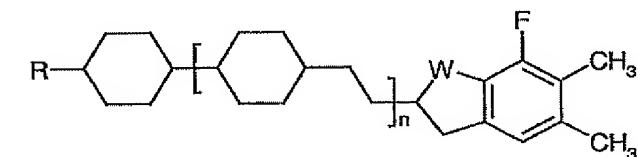
20



25



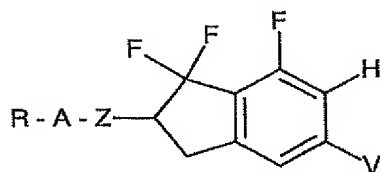
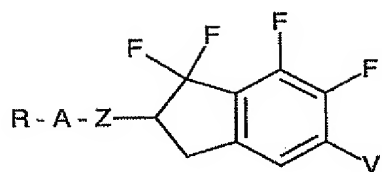
30



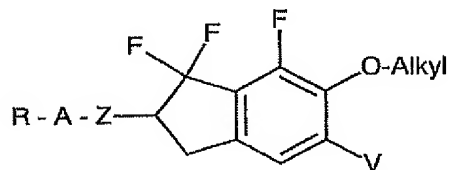
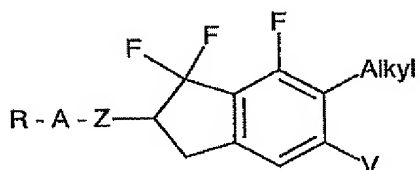
35

Insbesondere geeignet sind die folgenden Verbindungen:

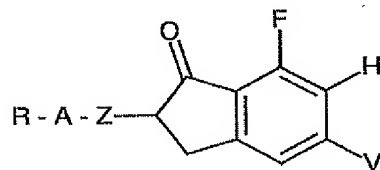
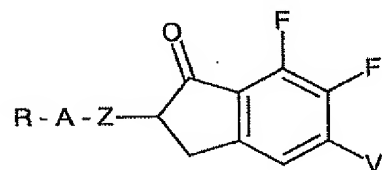
5



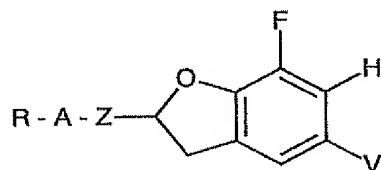
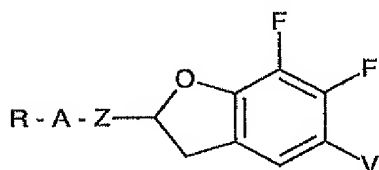
10



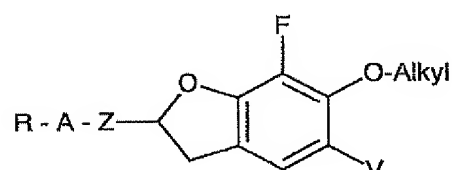
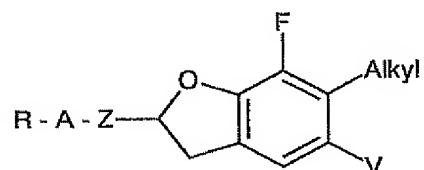
15



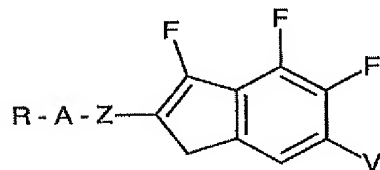
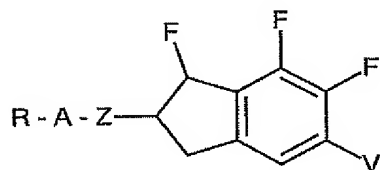
20



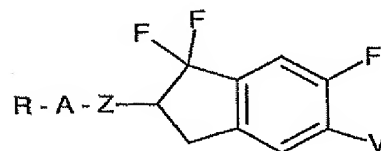
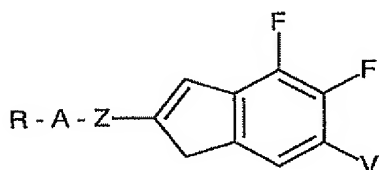
25




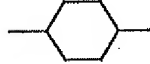

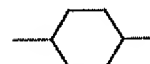
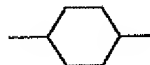
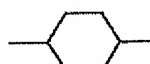
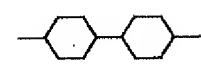
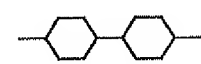
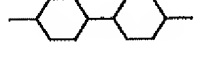
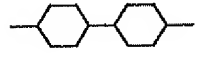
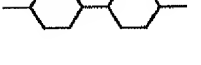

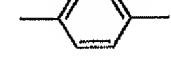
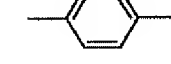
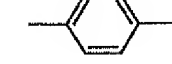
30


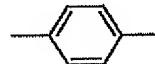
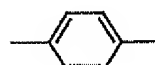
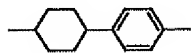
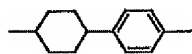
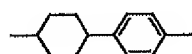
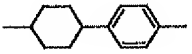
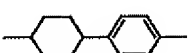
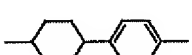
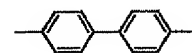
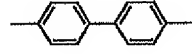
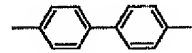
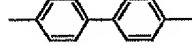
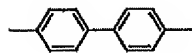
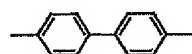










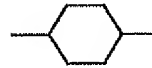
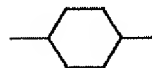
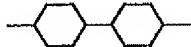
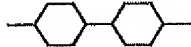
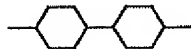
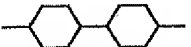


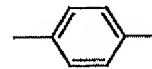
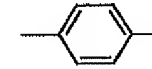
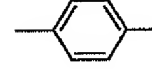
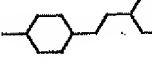
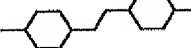
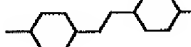


35



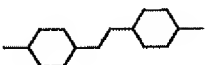
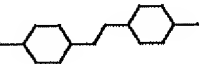
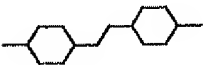
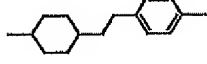
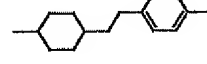
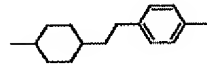
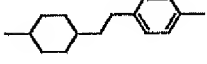
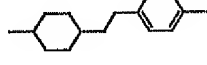
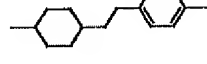


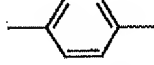
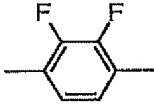
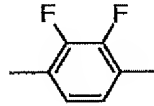
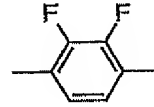



- 10 -

mit				
	R	A	Z	V
5	n-Alkyl		—	H
	n-Alkyl		—	n-Alkyl
10	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	H
15	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-n-Alkyl
20	n-Alkyl		—	H
	n-Alkyl		—	n-Alkyl
	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
25	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	H
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	n-Alkyl
30	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		—	H
	n-Alkyl		—	n-Alkyl
35	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl

5	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	H
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		—	H
	n-Alkyl		—	n-Alkyl
10	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	H
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	n-Alkyl
15	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		—	H
	n-Alkyl		—	n-Alkyl
	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
20	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	H
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-n-Alkyl
25	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	H
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	-O-n-Alkyl
30	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	-O-n-Alkyl
35	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	-O-n-Alkyl

5	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	H
	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	H
10	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	H
15	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	H
20	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-O-CH ₂ -	H
25	n-Alkyl		—	n-Alkyl
	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		—	H
30	n-Alkyl		—	H

- 13 -

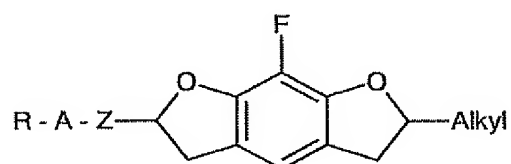
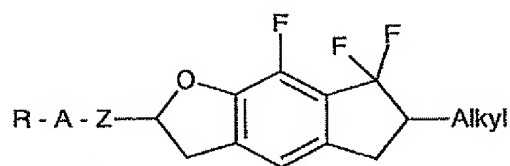
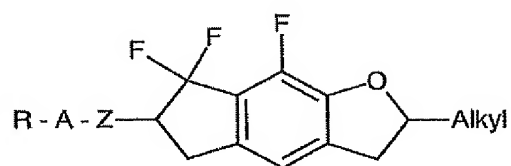
5	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	H
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		—	H
10	n-Alkyl		—	n-Alkyl
	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	H
15	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl-O-		—	H
20	n-Alkyl-O-		—	n-Alkyl
	n-Alkyl-O-		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		—	H
25	n-Alkyl		—	n-Alkyl
	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		—	H
30	n-Alkyl		—	n-Alkyl
	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		—	H
35	n-Alkyl		—	H

- 14 -

5	n-Alkyl		—	H
	n-Alkyl		—	n-Alkyl
	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	H
10	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	n-Alkyl
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -	-O-n-Alkyl
15	n-Alkyl		—	H
	n-Alkyl		—	n-Alkyl
20	n-Alkyl		—	-O-n-Alkyl
	n-Alkyl-O-		—	H
25	n-Alkyl-O-		—	n-Alkyl
	n-Alkyl-O-		—	-O-n-Alkyl
30	R - A - Z			

35

- 15 -



mit

R

A

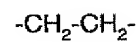
Z

15

n-Alkyl

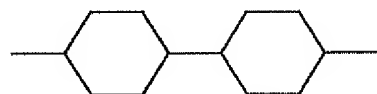


n-Alkyl

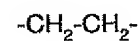
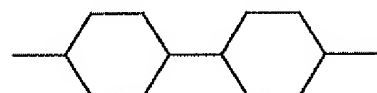


20

n-Alkyl

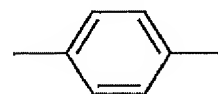


n-Alkyl

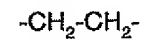
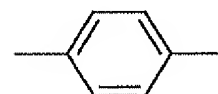


25

n-Alkyl

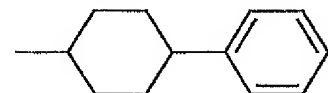


n-Alkyl

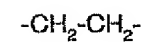
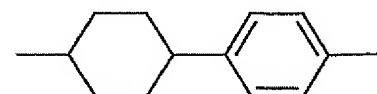


30

n-Alkyl

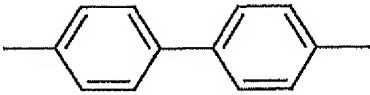
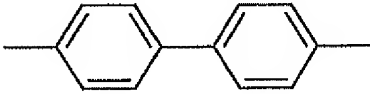


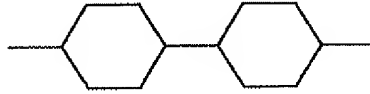
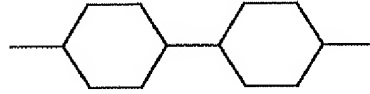

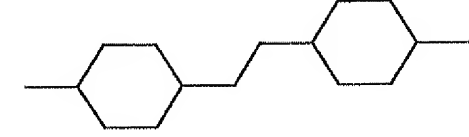
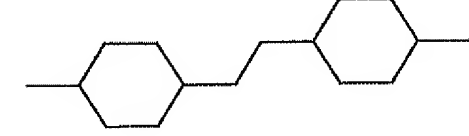
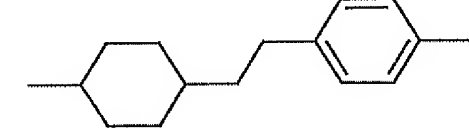
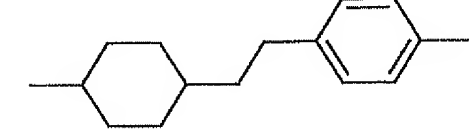
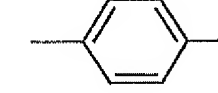


n-Alkyl

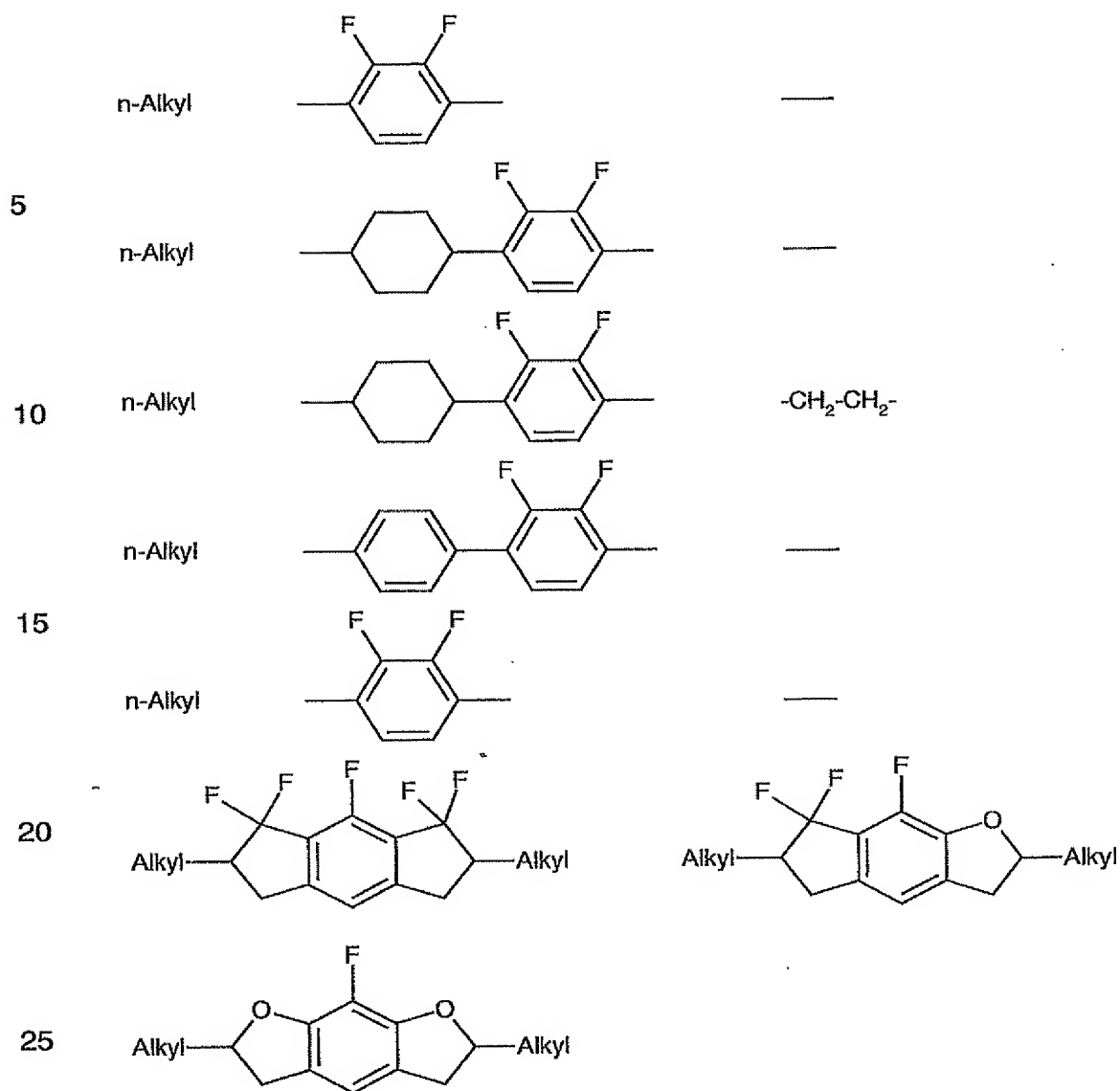


35

- 16 -

	n-Alkyl		—
5	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-
10	n-Alkyl		-O-CH ₂ -
	n-Alkyl		-CH ₂ -O-
15	n-Alkyl		-O-CH ₂ -
	n-Alkyl		-O-CH ₂ -
20	n-Alkyl		—
	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -
25	n-Alkyl		—
30	n-Alkyl		-CH ₂ -CH ₂ -
35	n-Alkyl-O		—

- 17 -

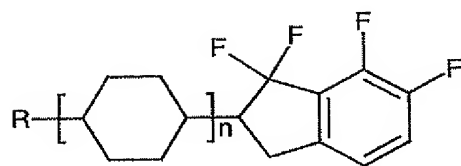
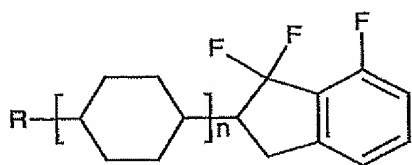


Ganz besonders bevorzugt sind die folgenden Strukturen:

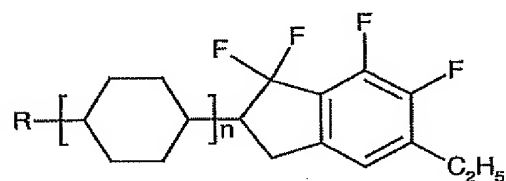
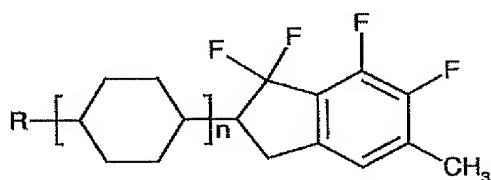
30

35

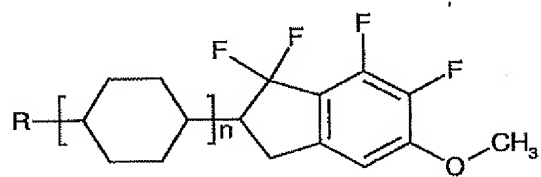
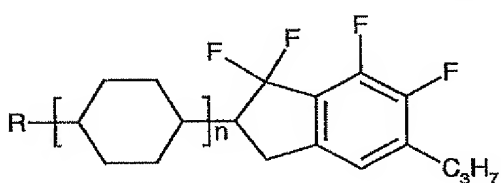
5



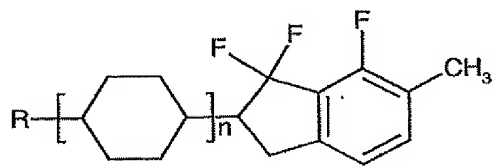
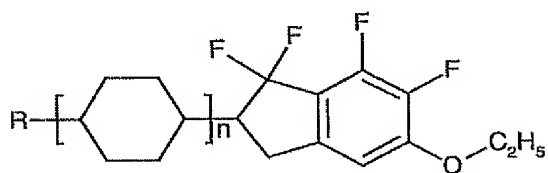
10



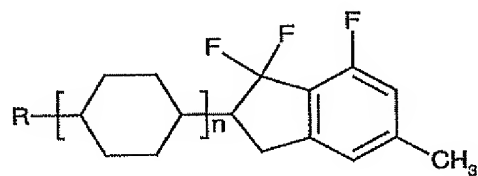
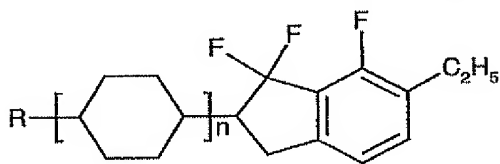
15



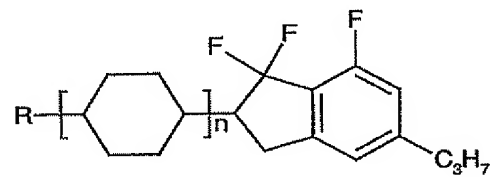
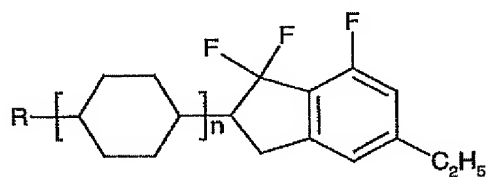
20



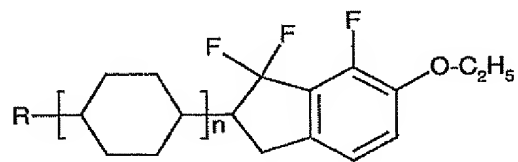
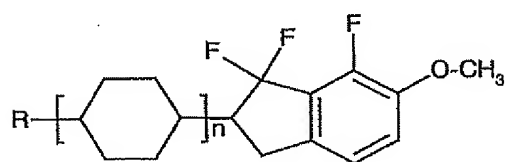
25

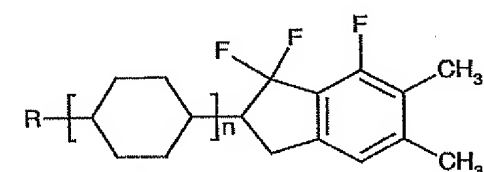
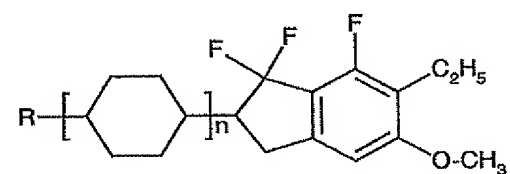
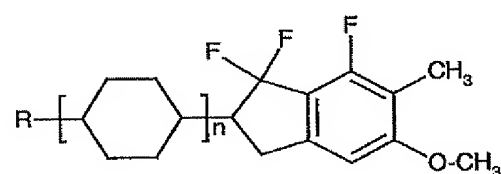
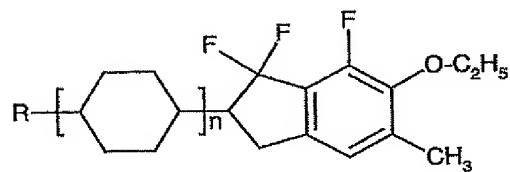
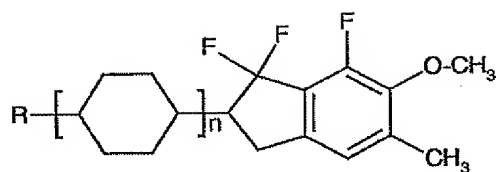


30



35





Unter den zuletzt als ganz besonders bevorzugt genannten Strukturen sind diejenigen insbesondere bevorzugt, in denen

$n = 1$ und $R = n$ -Alkyl, insbesondere C_1 - C_5 -Alkyl,

$n = 2$ und $R = n$ -Alkyl, insbesondere C_1 - C_5 -Alkyl,

$n = 1$ und $R = n$ -Alkenyl, insbesondere Vinyl, Prop-1-enyl, But-1-enyl und But-3-enyl,

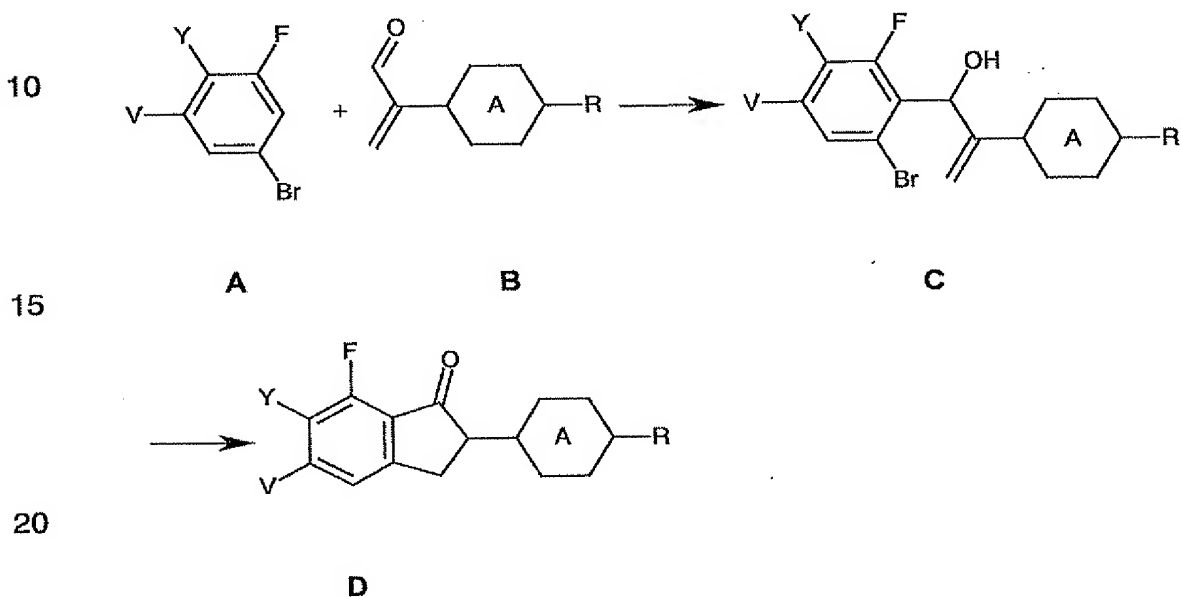
$n = 2$ und $R = n$ -Alkenyl, insbesondere Vinyl, Prop-1-enyl, But-1-enyl und But-3-enyl

ist.

Die Verbindungen der Formel (Ia) und (Ib) werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) bzw. (Ib) umsetzt.

- 5 Eine beispielhafte Synthese ist im folgenden dargestellt. Die Synthese kann durch die Wahl geeigneter Ausgangsprodukte an die jeweils gewünschten Verbindungen der Formel (I) bzw. (Ib) angepaßt werden.



- 25 Ausgehend vom 3-Bromfluorbenzol A wird durch Umsetzung mit dem α , β -ungesättigten Aldehyd B in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid die Verbindung C erhalten. Diese reagiert unter Palladiumkatalyse in Gegenwart von Triethylamin unter Ringschluss zum Indanon D.

- 21 -

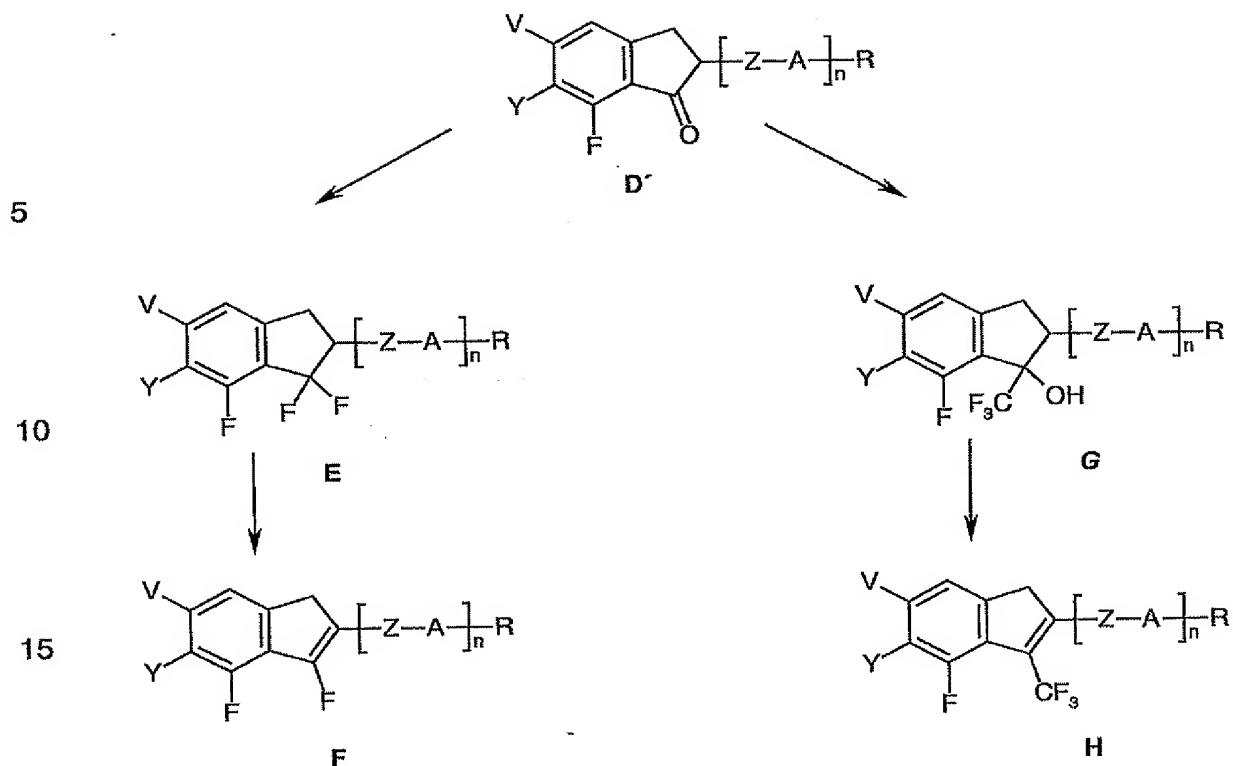
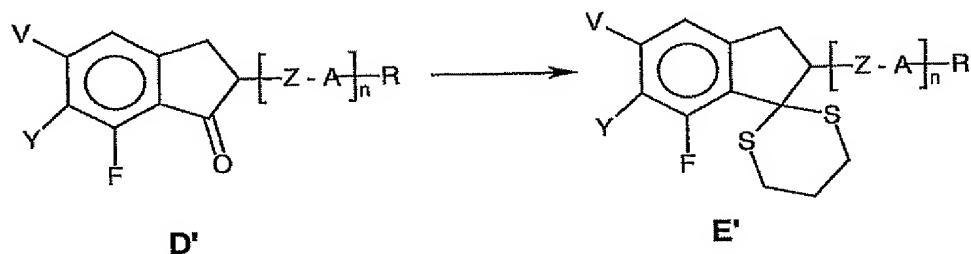


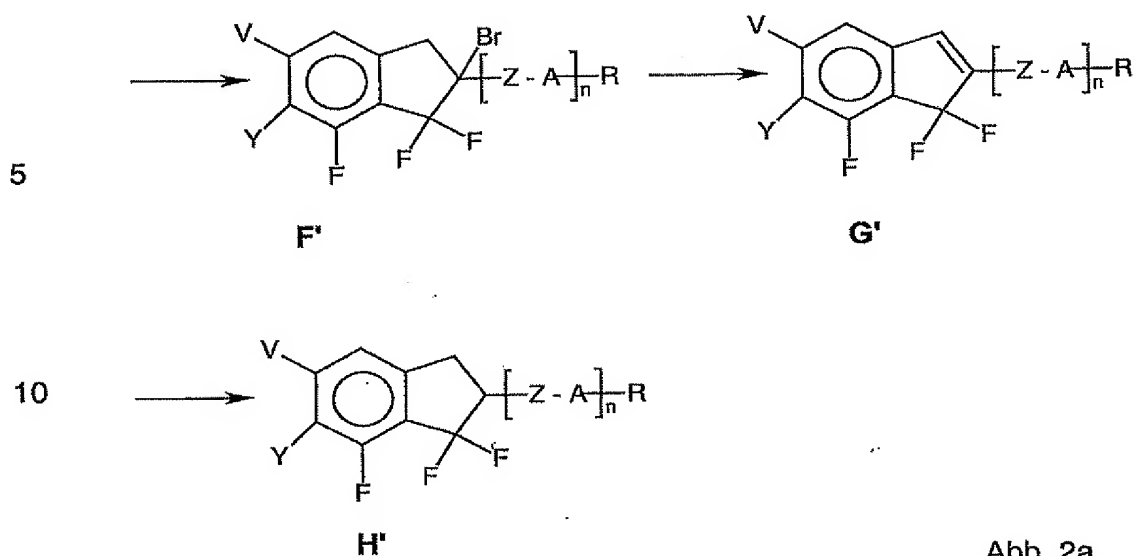
Abb. 2

20 Ausgehend von der Ketoverbindung **D'** wird durch Fluorierung mit einem geeigneten Fluorierungsmittel, wie DAST oder SF_4 , die Difluorverbindung **E** erhalten, aus der dann gegebenenfalls mit einer starken Base wie Kalium-*tert.*-butylat Fluorwasserstoff abgespalten werden kann zur Darstellung der Verbindung **F**. Durch Umsetzung mit $F_3CSi(CH_3)_3$ und anschließender Behandlung mit KF/CH_3OH kann eine Trifluormethylgruppe in das Molekül eingeführt werden (**G**). Anschließend wird mit $SOCl_2$ /Pyridin zur Verbindung **H** dehydratisiert.

25

30 Das Indanon **D'** kann auch gemäß Abb. 2a weiter umgesetzt werden.





15

20

Die Ketoverbindung **D'** wird mit Propan-1,3-dithiol zum cyclischen Thioke-
 tal **E'** umgesetzt. Aus diesem wird mit HF-Pyridin in Gegenwart von Di-
 bromdimethylhydantoin bereits das Endprodukt **H'** erhalten, in gewissen
 Anteilen aber auch das Bromid **F'**. Das Gemisch wird mit Base behandelt,
 um aus der Verbindung **F'** HBr abzuspalten, wodurch die Verbindung **G'**
 erhalten wird. Die Verbindung **G'** wird anschließend in dem Gemisch aus
G' und **H'** zum Endprodukt **H'** hydriert.

25

Weitere Möglichkeiten zur Ausbildung des Indangerüsts sind in Abb. 3
 dargestellt.

30

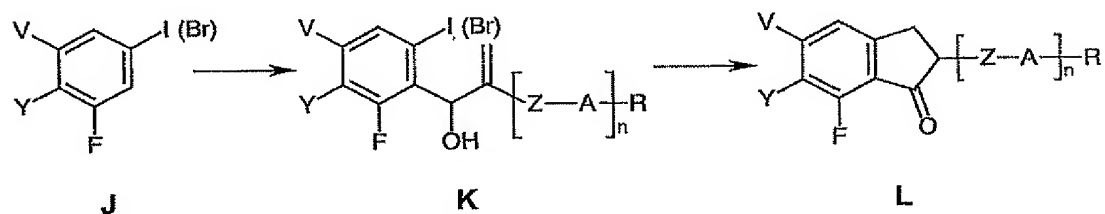


Abb. 3

35

Ausgehend von dem geeignet substituierten Iodbenzolderivat **J** wird zu-
 nächst bei tiefer Temperatur mit einer starken Base, wie LDA, deprotoniert
 und anschließend mit einem geeigneten Acroleinderivat zum Alkohol **K**

umgesetzt. Der Ringschluß zur Verbindung L erfolgt anschließend durch Heck-Reaktion.

Erfindungsgemäße Benzofurane und Dihydrobenzofurane können gemäß der in Abb. 4 dargestellten allgemeinen Reaktionsfolge dargestellt werden.

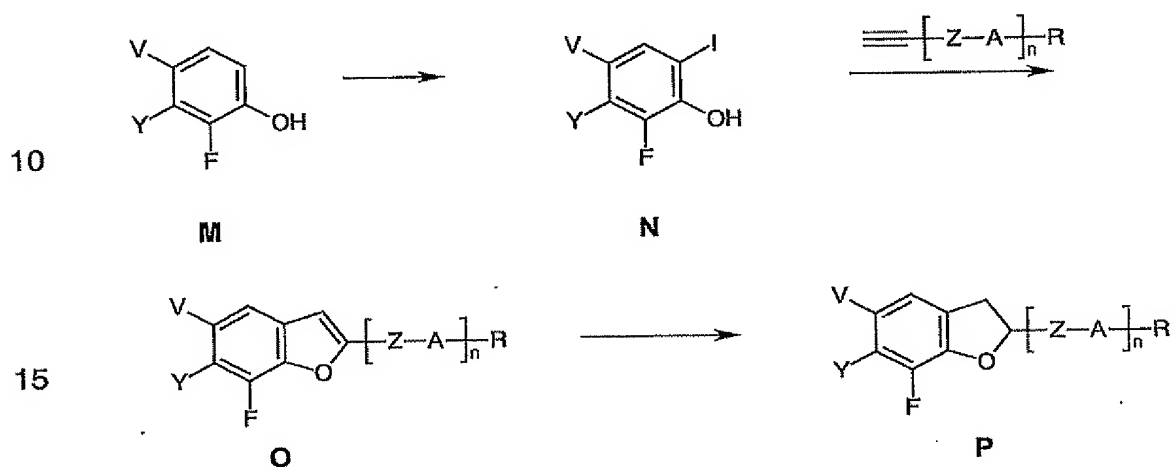
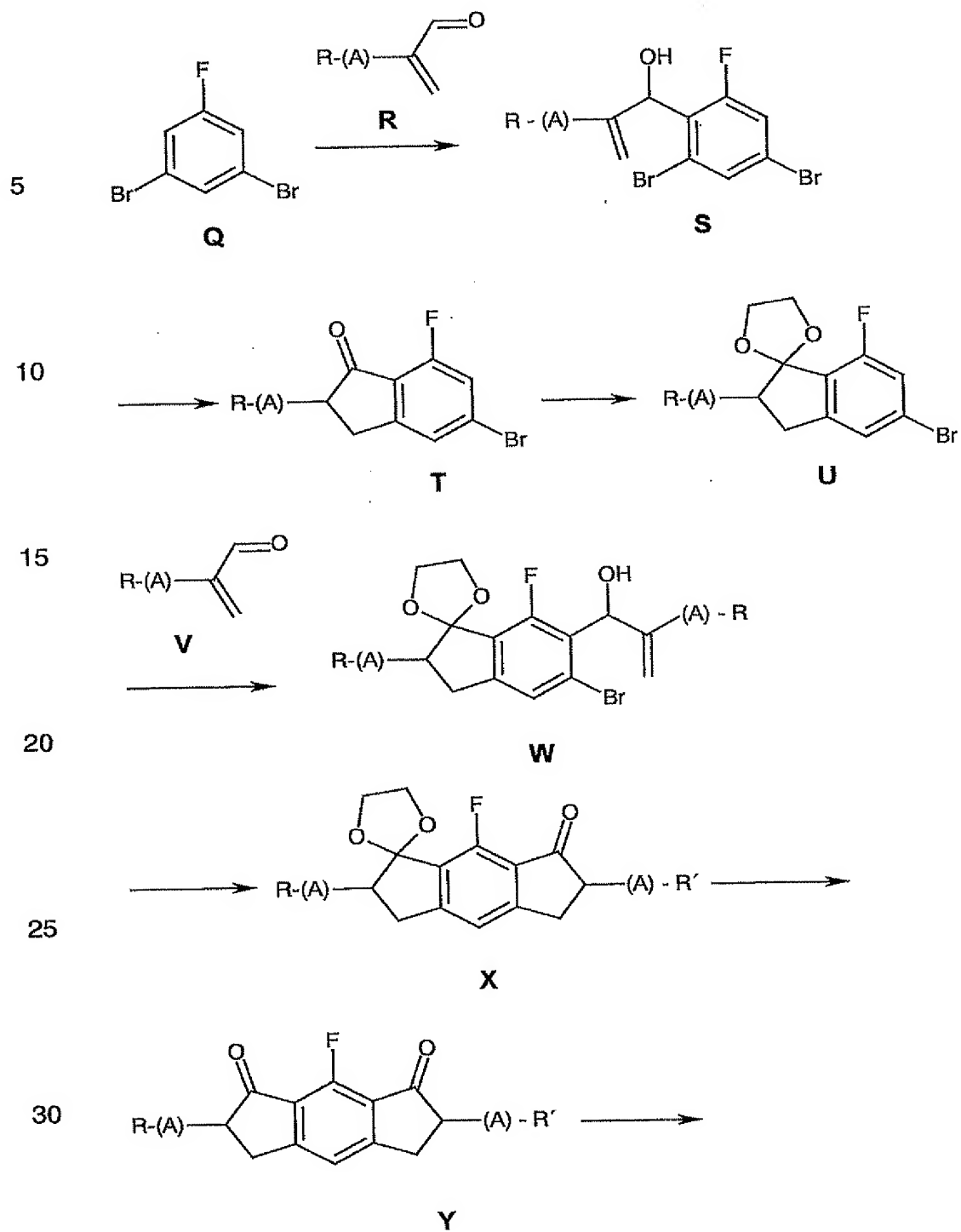


Abb. 4

Ausgehend vom Phenolderivat **M** wird zunächst durch Umsetzung mit Iod unter Wirkung einer schwachen Base eine Iodgruppe unter Erhalt der Verbindung **N** eingeführt. Anschließend erfolgt Ringschluß durch Umsetzung mit einem geeigneten Acetylderivat unter Katalyse durch eine Palladium(II)-verbindung, wie Palladium(II)acetat zum Benzofuranderivat **O**. Dieses kann dann durch katalytische Hydrierung an Palladium/Kohle zum Dihydrobenzofuranderivat **P** hydriert werden.

Erfindungsgemäße Indacene können gemäß der in Abb. 5 dargestellten Reaktionsfolge erhalten werden.

- 24 -



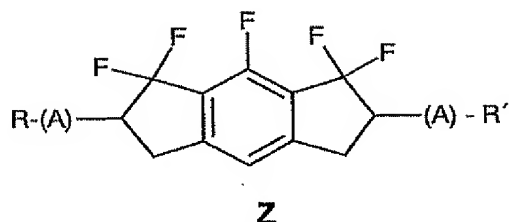


Abb. 5

5
 10
 15
 Ausgehend von 3,5-Dibromfluorbenzol **Q** wird durch Umsetzung mit dem ungesättigten Aldehyd **R** in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid die Verbindung **S** erhalten. Diese reagiert unter Palladiumkatalyse in Gegenwart von Triethylamin unter Ringschluß zum Indanon **T**. Nach Ketalisierung der Ketogruppe mit Ethylenglycol in Gegenwart von Toluolsulfonsäure wird dieses Verfahren mit dem ungesättigten Aldehyd **V** wiederholt und so Indacen **X** erhalten. Nach dem Entfernen der Schutzgruppe mit Hilfe einer Säure erhält man das Diketon **Y**, welches sich mit Hilfe geeigneter Fluorierungsmittel wie SF_4 zum Endprodukt **Z** überführen läßt.

20
 Die dargestellten Reaktionen sind nur als beispielhaft aufzufassen. Der Fachmann kann entsprechende Variationen der vorgestellten Synthesen vornehmen sowie auch andere geeignete Synthesewege beschreiten, um Verbindungen der Formeln (Ia) und (Ib) zu erhalten.

25
 Wie bereits erwähnt, können die Verbindungen der Formeln (Ia) und (Ib) zur Herstellung flüssigkristalliner Mischungen verwendet werden. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen, umfassend mindestens eine Verbindung der Formeln (Ia) und (Ib).

30
 35
 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch flüssigkristalline Medien enthaltend neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia) und/oder (Ib) als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxy-

benzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenyl- oder -cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4',4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylgruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) charakterisieren:

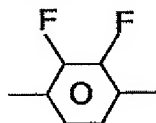
	$R'-L-E-R''$	(II)
	$R'-L-COO-E-R''$	(III)
	$R'-L-OOC-E-R''$	(IV)
25	$R'-L-CH_2CH_2-E-R''$	(V)
	$R'-L-CF_2O-E-R''$	(VI)

In den Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Bio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc oder Phe. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc und Phe und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc und Phe und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im Folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln (IIa), (IIIa), (IVa), (Va) und (VIa) bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeutet E



In den Verbindungen der Gruppe B, die mit den Teilformeln (IIb), (IIIb), (IVb), (Vb) und (VIb) bezeichnet werden, haben R' und R" die bei den Verbindungen der Teilformeln (IIa) bis (VIa) angegebene Bedeutung und sind vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im Fol-

genden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln (IIc), (IIIc), (IVc), (Vc) und (VIc) beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln (IIc), (IIIc), (IVc), (Vc) und (VIc) hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln (IIa), (IIIa), (IVa), (Va) und (VIa) angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

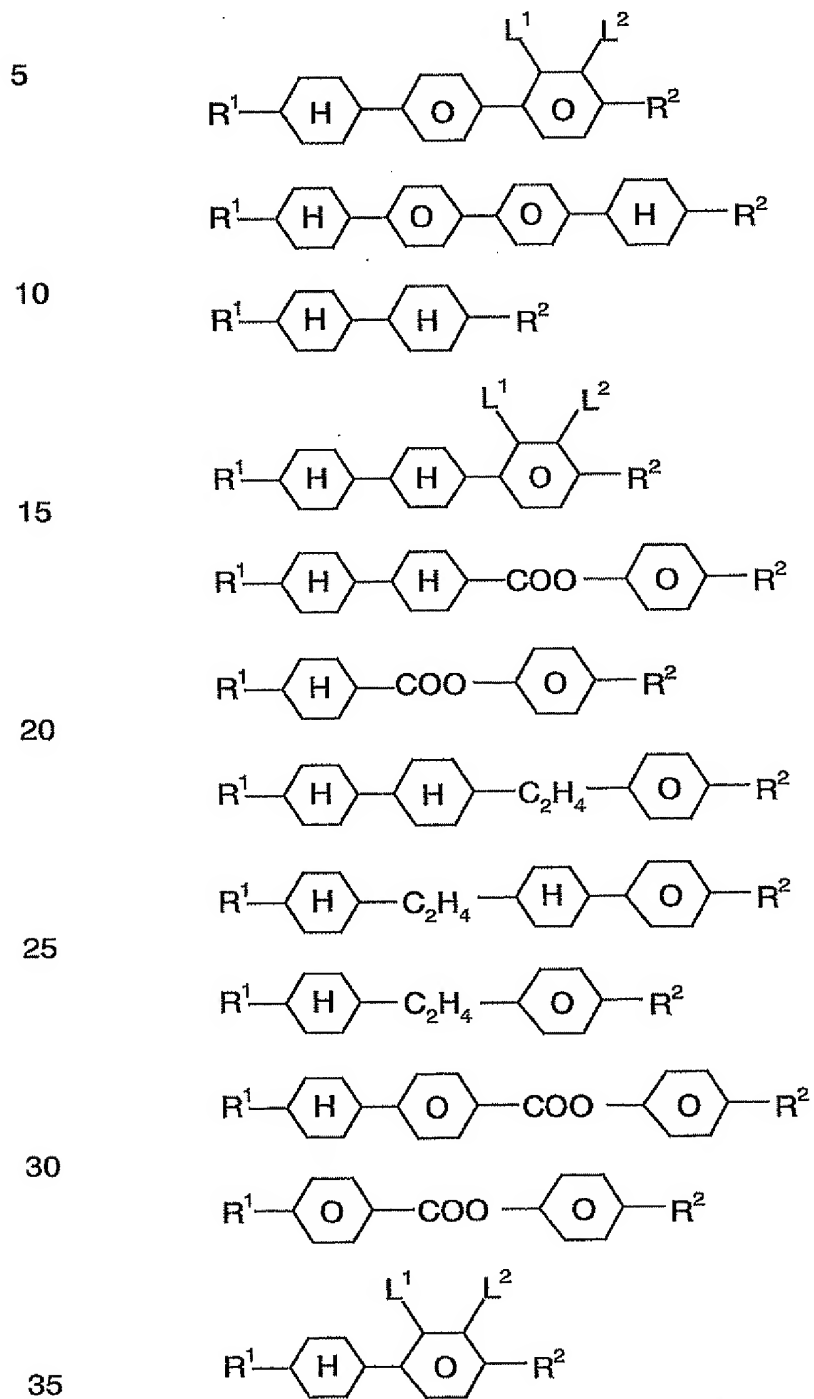
Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia) und/oder (Ib) vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%
Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 70%
Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

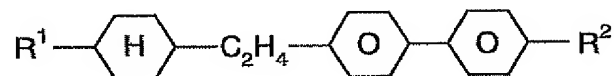
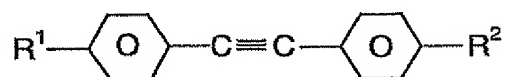
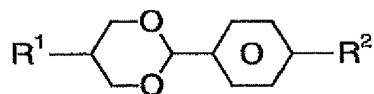
wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90% und insbesondere 10 bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia) und/oder (Ib). Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia) und/oder (Ib). Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen der Formeln (Ia) und/oder (Ib).

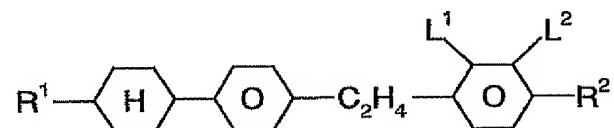
Beispiele für die Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) sind die nachstehend aufgeführten Verbindungen:



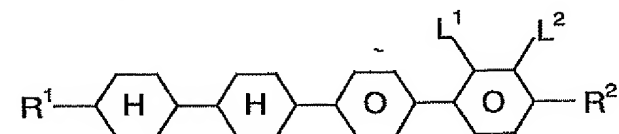
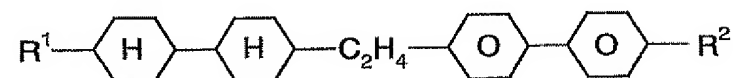
5



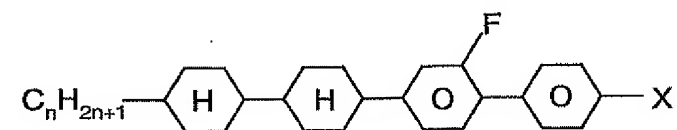
10



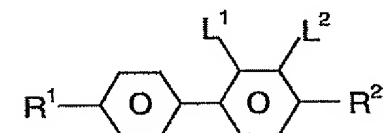
15



20



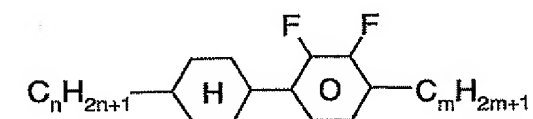
25



mit $R^1, R^2 = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ oder $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ mit $n = 1 - 8$
und

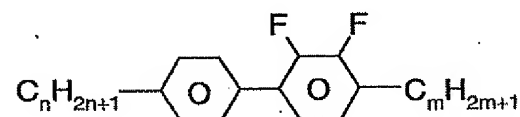
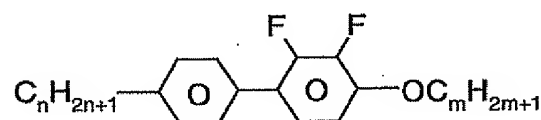
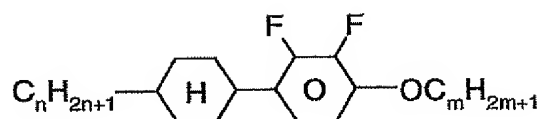
30

$\text{L}^1, \text{L}^2 = -\text{H}$ oder $-\text{F}$,

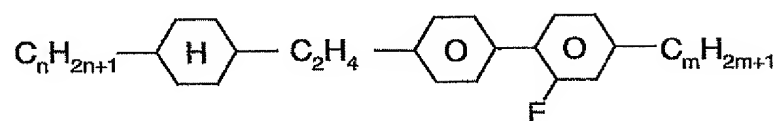


35

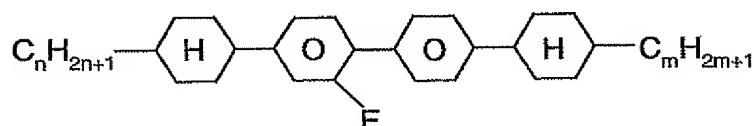
5



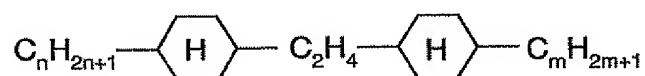
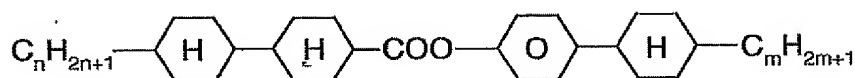
10



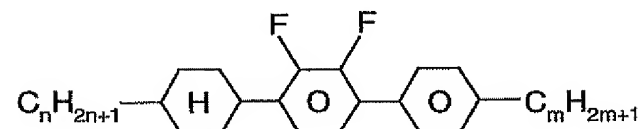
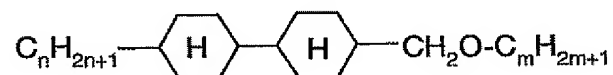
15



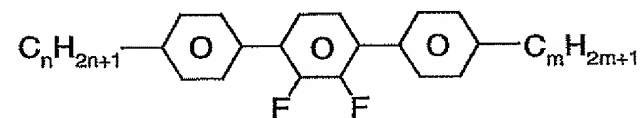
20



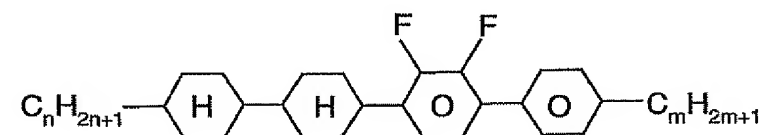
25

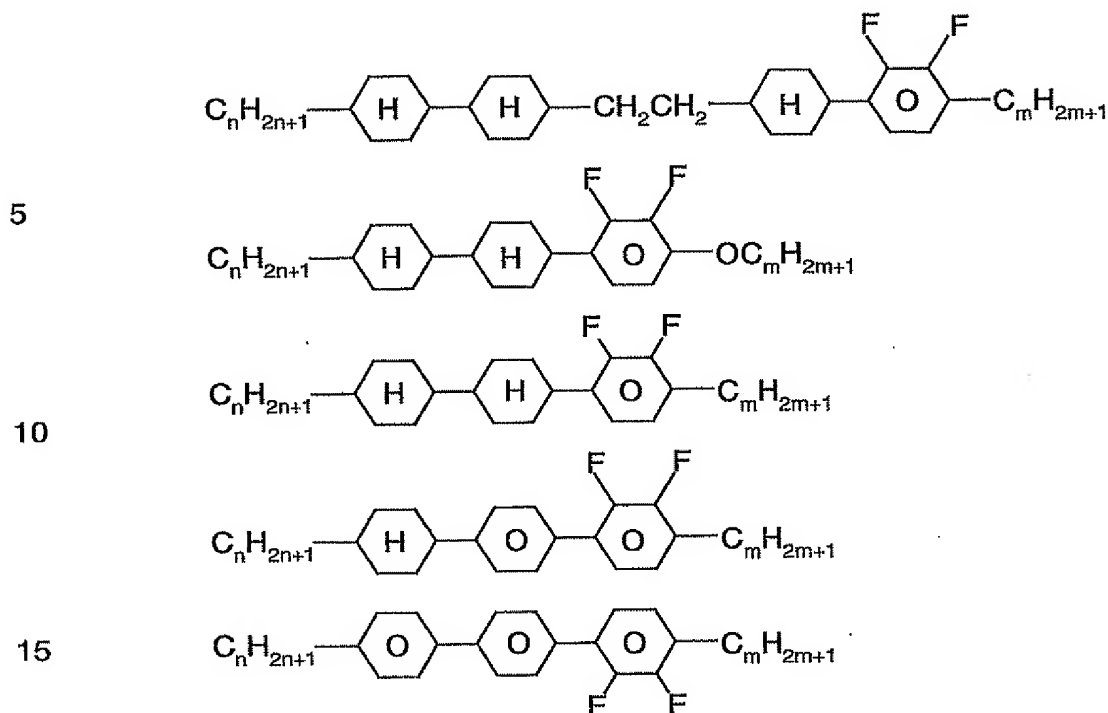


30



35





20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, dass sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/ R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

35 Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich wegen ihres negativen $\Delta\epsilon$ für eine Verwendung in VA-TFT-Displays. Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine elektrooptische Flüssigkristallanzeige, enthaltend ein erfindungsgemäßes flüssigkristallines Medium.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

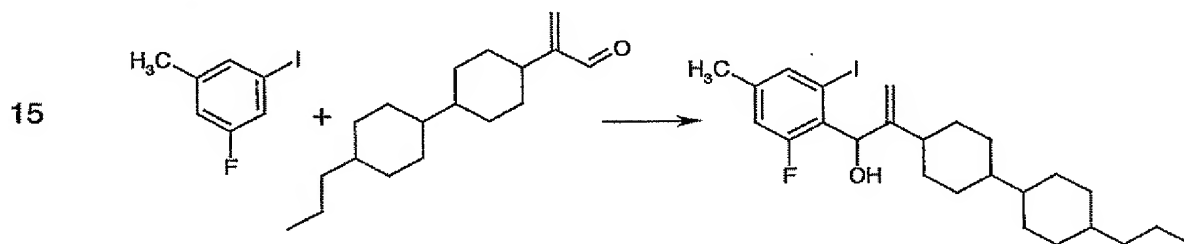
Beispiele:

5

Synthesebeispiele:

Beispiel 1:

10 1-(2-Fluor-6-iodo-4-methyl-phenyl)-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-prop-2-en-1-ol



20 31,1 g (0,22 mol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin werden in 350 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 135 ml 1,6 M Butyllithium in Hexan (0,22 mol) zugetropft. Es wird auf -18°C gekühlt und bei dieser Temperatur 47,2 g (0,2 mol) 1-Fluor-3-iod-5-methylbenzol zugetropft. Man läßt eine Stunde bei -80°C nachrühren und

25 gibt dann 52,5 g (0,2 mol) 3-(4'-Propyl-bicyclohexyl-4-yl)propenal zum Reaktionsgemisch. Man läßt auf 0°C aufwärmen, arbeitet nach Hydrolyse mit Wasser und verdünnter Salzsäure wie üblich auf.

30 Ausbeute 75 g (75 % d. Th.)

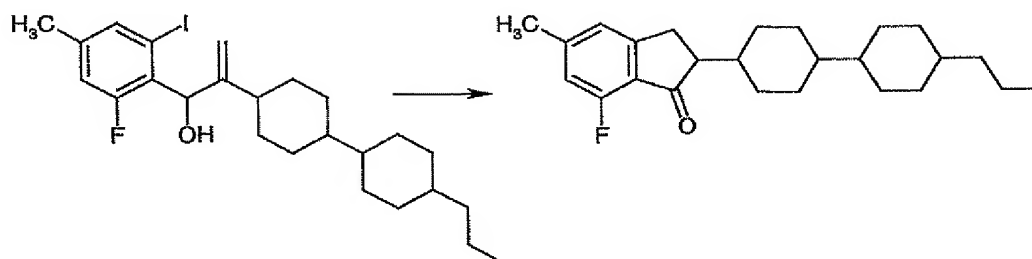
Beispiel 2:

7-Fluor-5-methyl-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-indan-1-on

35

- 34 -

5



10

75 g (0,15 mol) 1-(2-Fluoro-6-iodo-4-methyl-phenyl)-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-prop-2-en-1-ol, 50 ml Triethylamin, 400 mg Palladium(II)acetat (1,8 mmol) und 960 mg (3,7 mmol) Triphenylphosphin werden in 200 ml Acetonitril gelöst und über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird in der üblichen Weise aufgearbeitet.

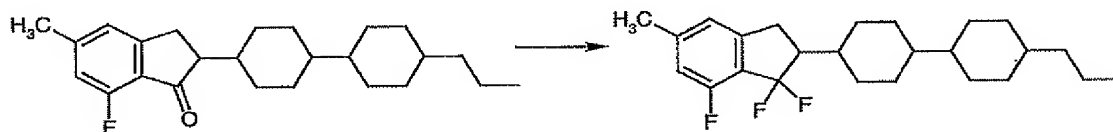
15

Ausbeute 44,5 g (80 % d. Th.)

Beispiel 3:

20

4-Propyl-4'-(1,1,7-trifluoro-5-methyl-indan-2-yl)-bicyclohexyl



25

44,5 g (0,12 mol) 7-Fluor-5-methyl-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-indan-1-on werden in 400 ml Dichlormethan gelöst und in einem Autoklaven bei Raumtemperatur mit 32,4 g (0,3 mol) SF₄ versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

30

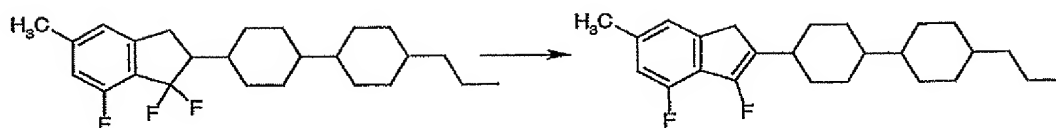
Ausbeute 33,5 g (71 % d. Th.)

Beispiel 4:

4'-(3,4-Difluoro-6-methyl-1H-inden-2-yl)-4-propyl-bicyclohexyl

35

- 35 -



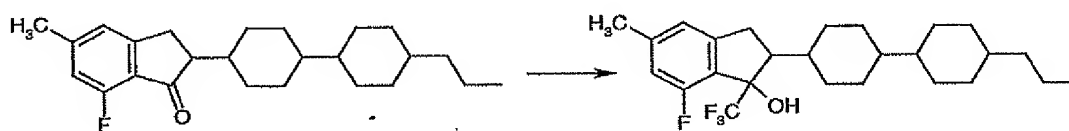
- 5 10,0 g (0,025 mol) 4-Propyl-4'-(1,1,7-trifluoro-5-methyl-indan-2-yl)-bicyclohexyl werden bei 60°C mit 5,6 g Kalium-tert.-butylat in 200 ml Tetrahydrofuran 6 Stunden gerührt. Anschließend wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

- 10 Ausbeute 5,9 g (63 % d. Th.)

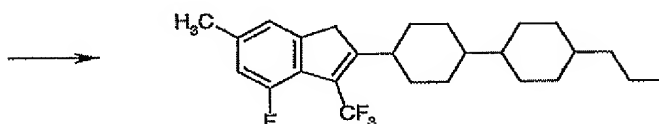
Beispiel 5:

4'-(4-Fluoro-6-methyl-3-trifluoromethyl-1H-inden-2-yl)-4-propyl-bicyclohexyl

15



20



25

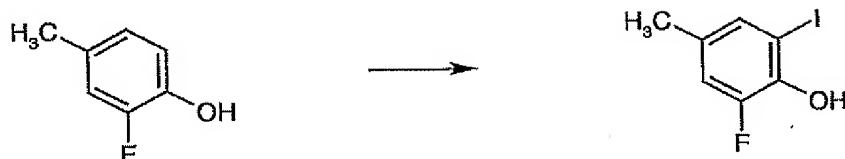
- 8,5 g (0,023 mol) 7-Fluor-5-methyl-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-indan-1-on werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 0°C abgekühlt. Nun werden 3,7 ml (0,025 mol) Trifluormethyltrimethylsilan zugegeben. Es werden 0,1 ml Tetrabutylammoniumfluorid (1 M Lösung in THF) zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird in üblicher Weise aufgearbeitet und das Produkt anschließend in 40 ml Methanol aufgenommen, mit 200 mg Kaliumfluorid versetzt und 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Carbinol wird in 30 ml Pyridin gelöst und tropfenweise mit 1,7 ml (0,024 mol) Thionylchlorid versetzt. Die Mischung wird für 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in üblicher Weise aufgearbeitet.

35

Ausbeute 6,9 g (71 % d. Th.)

Beispiel 6:

5 2-Iod-4-methyl-6-fluorphenol

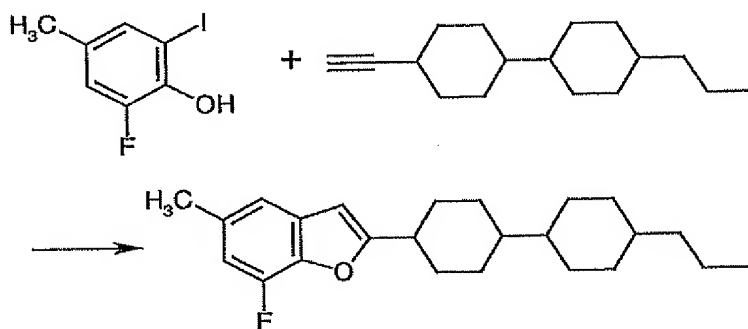


10 55,5 g (0,44 mol) 2-Fluor-4-methylphenol und 120,3 g (0,87 mol) Kaliumcarbonat werden in 275 ml Wasser gelöst und auf 5°C gekühlt. Dann werden portionsweise 127,5 g Iod (0,5 mol) eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

15 Ausbeute 86,5 g (78 % d. Th.)

Beispiel 7:

20 7-Fluor-5-methyl-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-benzofuran

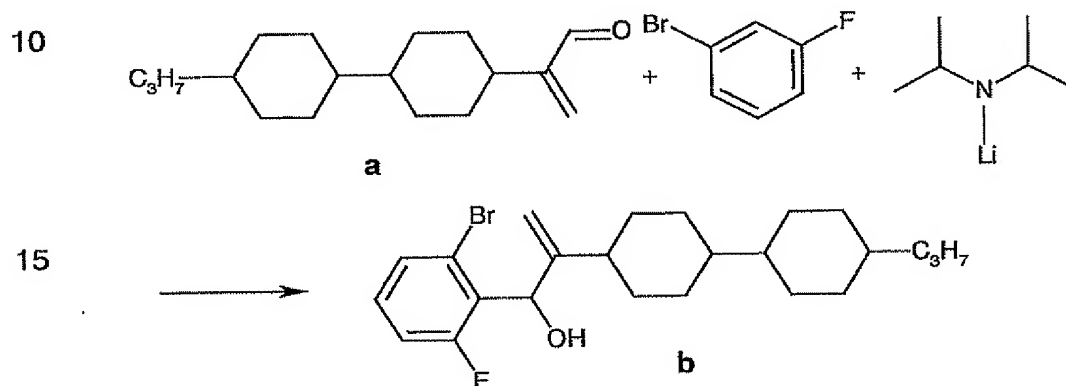


30 50,5 g (0,2 mol) 2-Iod-4-methyl-6-fluorphenol, 4,2 g (6 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 1,2 g (6,3 mmol) Kupfer(I)iodid, 40,5 g (0,4 mol) Triethylamin werden in 200 ml Dimethylformamid vorgelegt und bei Raumtemperatur 46,5 g (0,2 mol) 4'-propyl-bicyclohexyl-acetylen, gelöst in Dimethylformamid, zugetropft. Man läßt eine Stunde bei
35 Raumtemperatur und 2 Stunden bei 40°C nachrühren. Anschließend wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Ausbeute 38,5 g (54 % d. Th.)

5 Durch Hydrieren bei Normaldruck unter Verwendung von Palladium auf Kohle (10 %) kann die Verbindung zum Dihydrobenzofuran umgesetzt werden.

Beispiel 8:



20 41,0 ml einer 2-molaren Lösung von Lithiumdiisopropylamid in Cyclohexan/Ethylbenzol/Tetrahydrofuran (79,612 mmol) und 150 ml THF werden vorgelegt und bei -74°C mit 60,3 g (93,143 mmol) 1-Brom-3-fluorbenzol in 20 ml THF versetzt. Es wird 1 Stunde gerührt und anschließend eine Lösung von 18,4 g (70,111 mmol) **a** in 40 ml THF zugesetzt. Es

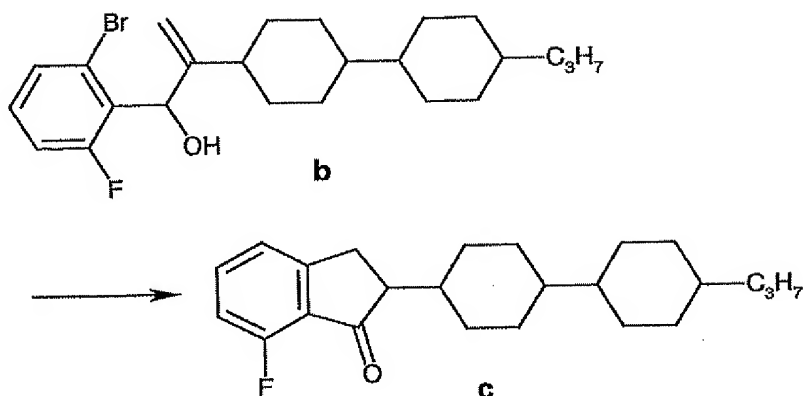
25 wird 12 Stunden gerührt, mit 1 n-HCL angesäuert und mit Methyl-t.-butyl-ether extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, eingeeengt und das Produkt wird aus n-Hexan kristallisieren gelassen.

Ausbeute 25,9 g (84,4 % d. Th.)

30

Beispiel 9:

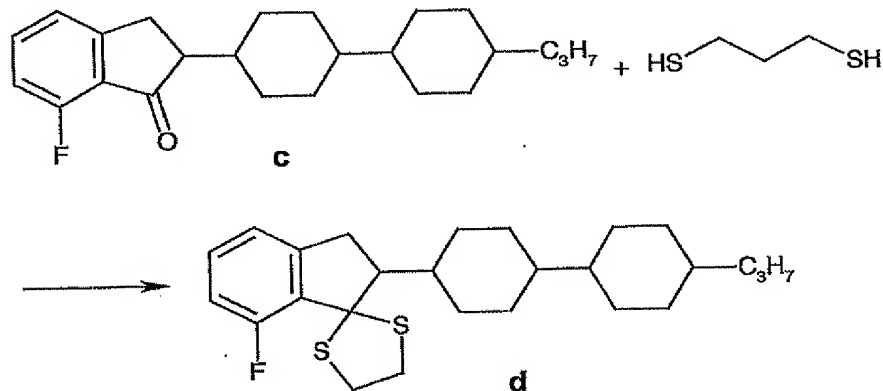
35



15 95,8 g (58,98 mmol) **b** werden in 185 ml Acetonitril und 40 ml Triethylamin in der Wärme gelöst. Zu dieser Lösung werden 2,5 g (2,538 mmol) Bis-(tri-o-tolylphosphin)palladium(II)chlorid als Katalysator zugegeben. Es wird unter Stickstoff auf 90°C erwärmt. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet. Kristallisation aus Hexan ergibt 16,2 g **c**.

Ausbeute 16,2 g (77,0 % d. Th.)

Beispiel 10



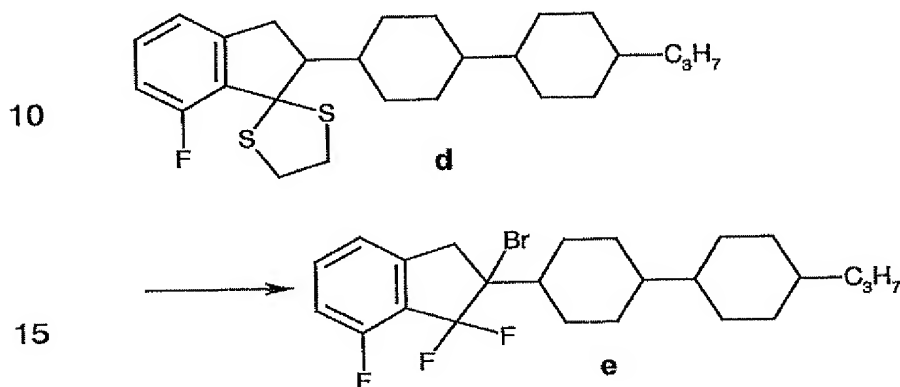
30 5,9 g (16,548 mmol) **c** und 3,207 ml (32,0 mmol) 1,3-Propandithiol werden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung werden bei -10°C 10 ml (79,617 mmol) Bortrifluorid-Diethylether-Komplex zugegeben. Es wird bei einer Temperatur von -5 bis -10°C weiter gerührt und anschließend über Nacht auftauen gelassen. Die Produktlösung wird auf Hydro-

35

gencarbonat gegeben, und es wird bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Anschließend wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und mit einem Methyl-t.-butylether/Heptan 1 : 10-Gemisch chromatographiert.

5

Beispiel 11:

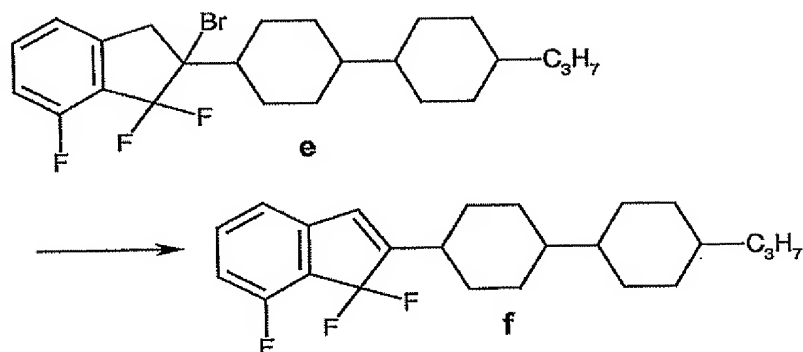


41 ml einer 65 %igen Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin und 11,4 g (39,87mmol) 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin werden in 35 ml Dichlormethan vorgelegt und auf -75°C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 4,1 g (9,178 mmol) **d** in 25 ml Dichlormethan zugegeben. Die Kühlung wird entfernt und der Ansatz über Nacht gerührt. Anschließend werden 200 ml eiskühle Natriumhydrogensulfit-Lösung und 500 ml 2 n-NaOH zugegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird mit Diethylether/Heptan 1 : 20 chromatographiert.

Beispiel 12:

30

35

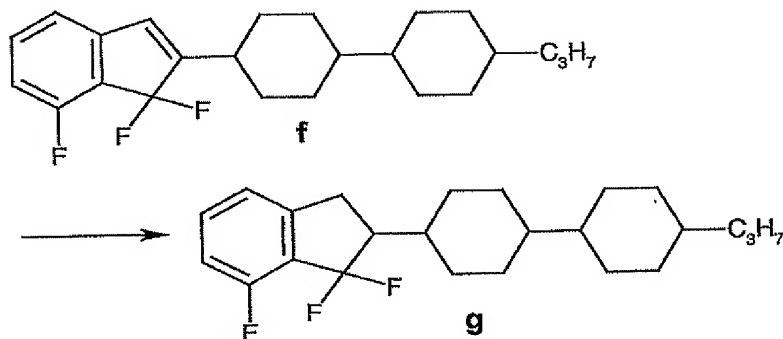


10

4,20 g des Rohproduktes aus Beispiel 12 werden mit 8 ml Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en in 8 ml THF versetzt. Es wird bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung (DC-Kontrolle) gerührt. Anschließend wird eingeeengt, mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen, extrahiert, getrocknet und mit Hexan chromatographiert.

15

Beispiel 13:



25

2,3 g des Rohproduktes aus Beispiel 12 werden an 1,8 g 5%igem Palladium auf Kohle in 30 ml Tetrahydrofuran hydriert.

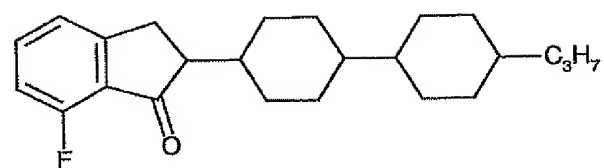
30

Analog den Beispielen 8 - 13 werden die nachstehenden Verbindungen erhalten:

35

- 41 -

5

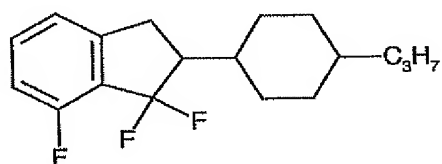


Phasen: K 122 I

Kp: 23,7°C

 $\Delta\epsilon$: -8,5 Δn : 0,075

10



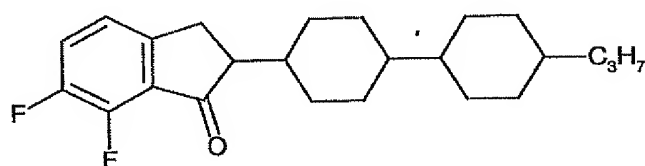
15

Phasen: K 99 I

Kp: 18,1°C

 $\Delta\epsilon$: -7,1 Δn : 0,086

20



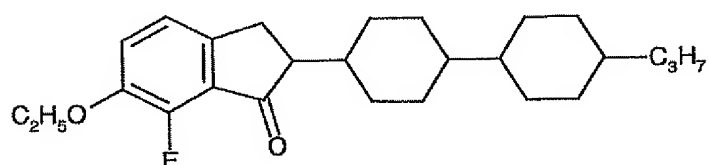
25

Phasen: K 118 I

Kp: 50,5°C

 $\Delta\epsilon$: -11,4 Δn : 0,065

30



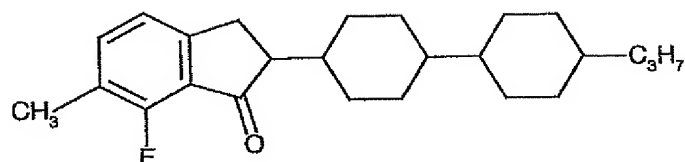
35

Phasen: K 134 I

- 42 -

Kp: 104,3°C
 $\Delta\epsilon$: -11,7
 Δn : 0,0775

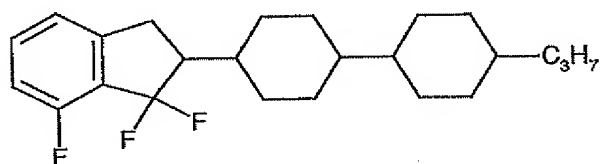
5



10

Phasen: K 105 I
Kp: 77,7°C
 $\Delta\epsilon$: -8,2
 Δn : 0,077

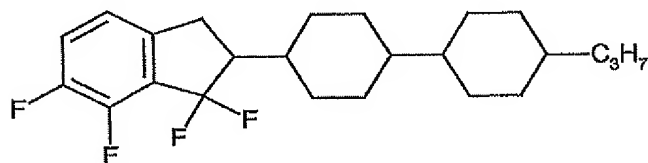
15



20

Phasen: K 171 SmB (170) N (170,7) I
Kp: 180,5°C
 $\Delta\epsilon$: -5,4
 Δn : 0,0754

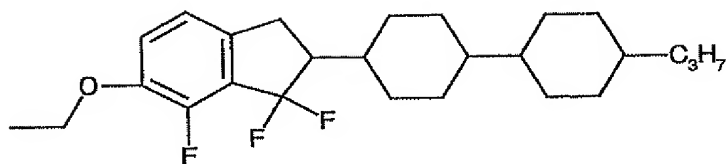
25



30

Phasen: K 130 SmB 168 N 203,7 I
Kp: 202,3°C
 $\Delta\epsilon$: -8,3
 Δn : 0,075

35



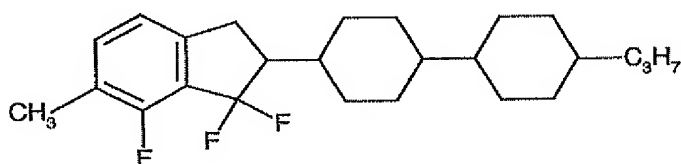
5

Phasen: K 109 SmA-1 156 SmA-2 183 N 220,7 I

Kp: 253,5°C

 $\Delta\epsilon$: -6,7 Δn : 0,087

10



15

Phasen: K 110 SmA-1 168 SmA-2 171 N 207,0 I

Kp: 233,3°C

 $\Delta\epsilon$: -5,6 Δn : 0,0765

20

Vorstehend bedeuten Kp den Klärpunkt, Δn die dielektrische Anisotropie und Δn die Doppelbrechung.

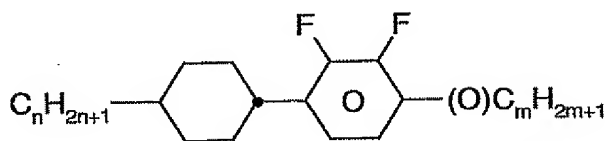
Mischungsbeispiele:

25

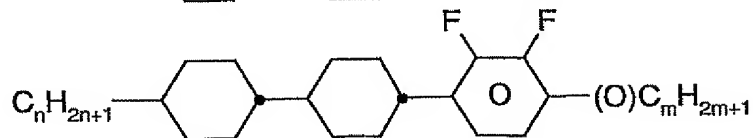
Folgende Abkürzungen werden verwendet:

CY-n-(O)m

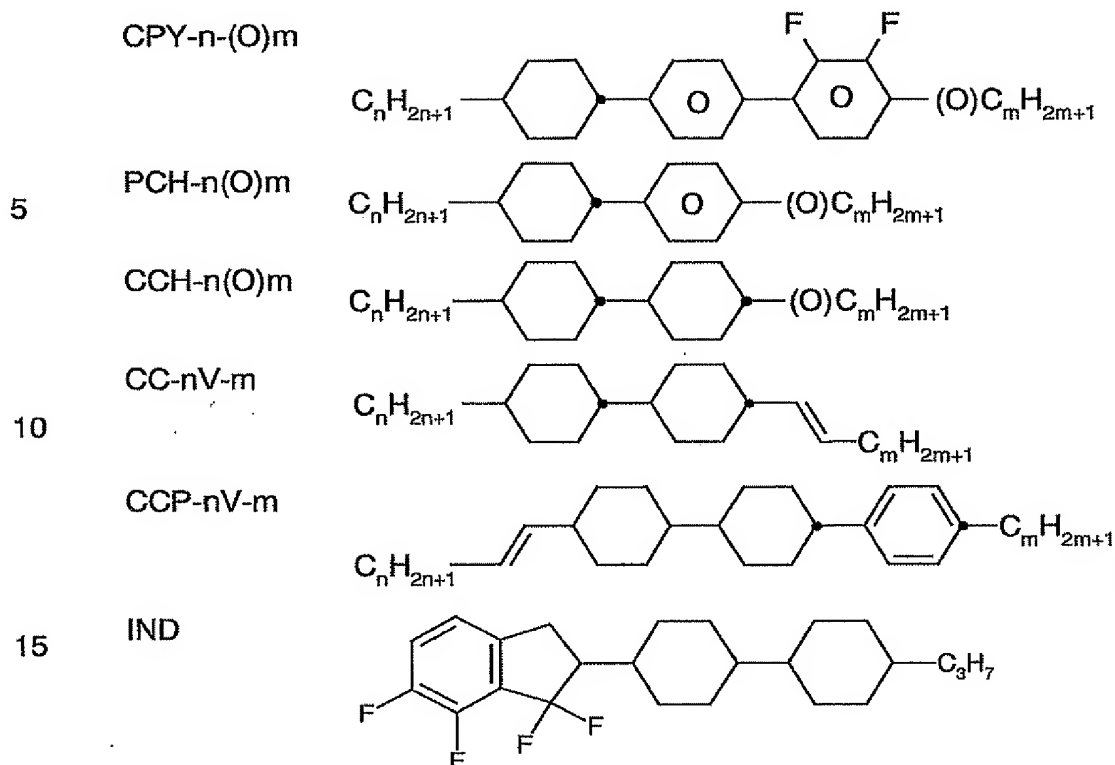
30



CCY-n-(O)m



35



Weiterhin bedeuten:

20

Kp Klärpunkt [°C]

Δn optische Anisotropie (Doppelbrechung) bei 20 °C und 589 nm

25

 $\Delta\epsilon$ dielektrische Anisotropie bei 20 °C und 1 kHz $\epsilon_{||}$ Dielektrizitätskonstante parallel zum Direktor bei 20 °C und 1 kHz

K_3/K_1 Verhältnis der elastischen Konstanten K_3 und K_1

30

γ_1	Rotationsviskosität [mPa·s] (bei 20 °C, sofern nicht anders angegeben)
------------	--

 V_0 kapazitive Schwellenspannung [V]

35

Die zur Messung der kapazitiven Schwellenspannung verwendete Anzeige weist zwei planparallele Trägerplatten im Abstand von 20 μ m und Elektro-

5 dendschichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten aus geriebene-
nem Polyimid auf den Innenseiten der Trägerplatten auf, welche eine ho-
möotrope Randorientierung der Flüssigkristallmoleküle bewirken.

Die polymerisierbaren Verbindungen werden in der Anzeige durch UV-
Bestrahlung mit einer Stärke von 28 mW/cm² und einer Dauer von ca. 2
Minuten polymerisiert, wobei gleichzeitig eine Spannung von 10 V an die
Anzeige gelegt wird.

10

Es wurden die nachstehenden Flüssigkristallmischungen bereitet und dar-
an die nachstehenden Werte bestimmt.

Beispiel 14:

15	CY-3-O2	20.00 %	Kp.	+ 74,0
	CY-5-O2	11.00 %	Δn	0,0813
	CCY-3-O3	10.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,9
	CCY-4-O2	10.00 %	$\epsilon_{ }$	3,7
	CPY-2-O2	7.00 %	K_3/K_1	1,04
20	CC-5-V	20.00 %	γ_1	109
	CC-3-V1	12.00 %	V_0	2,02
	CCH-35	5.00 %		
	IND	5.00 %		

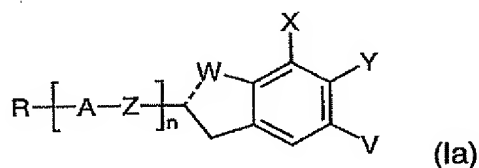
25 Beispiel 15:

	CY-3-O2	12.00 %	Kp.	+ 75,0
	CY-5-O2	12.00 %	Δn	0,0823
	CCY-4-O2	7.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,2
	CPY-2-O2	12.00 %	$\epsilon_{ }$	3,5
30	CPY-3-O2	3.00 %	K_3/K_1	0,97
	CC-5-V	20.00 %	γ_1	91
	CC-3-V1	12.00 %	V_0	2,17
	CC-4-V	10.00 %		
	CCH-35	4.00 %		
35	IND	8.00 %		

Patentansprüche

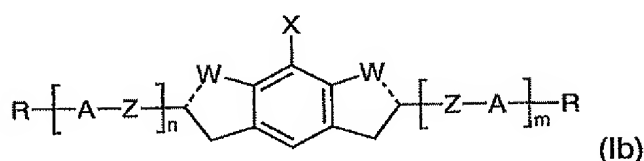
1. Indane mit negativem Δ^\bullet der Formel (Ia) oder (Ib)

5



oder

10



wobei bedeutet:

15

R jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten, einen einfach durch $-\text{CF}_3$ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Oxaalkyl-, Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen Oxaalkenylrest mit 3 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{OCO}-\text{O}-$ so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt mit einander verknüpft sind,

25

A jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylene, worin $=\text{CH}-$ ein- oder zweimal durch $=\text{N}-$ ersetzt sein kann, und das ein- bis viermal unabhängig voneinander mit Halogen ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$), $-\text{CN}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{F}$, $-\text{OCHF}_2$ oder $-\text{OCF}_3$ substituiert sein kann, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Cyclohexadienylen, worin $-\text{CH}_2-$ ein- oder zweimal unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$ oder $-\text{S}-$ ersetzt sein kann, und die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können,

35

Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine

- 47 -

-CH₂-CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -C≡C-,
 -CO-O-, -O-CO-, -O-CH₂-, -CH₂-O-, O-CF₂- oder eine
 -CF₂-O- -Gruppe,

5 X -H, -F, -Cl, -CN, -NCS, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂,

Y, V jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsub-
 stituierten, einen einfach durch -CF₃ oder mindestens einfach
 durch Halogen substituierten Alkylrest, Alkoxyrest, Alkenyl-
 10 rest oder Alkynylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen,
 wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Grup-
 pen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so
 ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benach-
 bart sind,

15 Y zusätzlich auch -F oder -Cl,

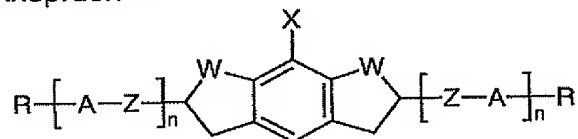
W jeweils unabhängig voneinander -O-, -C(O)-, -CHF- oder
 -CF₂- bzw. -CH= oder -CF= und zusätzlich auch -CH₂- in
 20 Formel (Ib),

n, m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4

25 und die gepunktete Linie für eine Einfach- oder eine Doppelbindung
 steht,

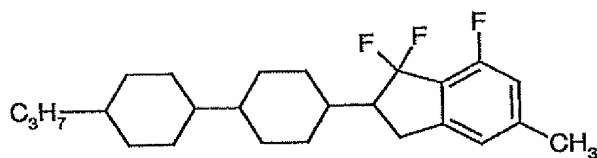
mit der Maßgabe, dass X in Formel (Ib) ≠ H ist, wenn W zweimal -
 CH₂- ist.

30 2. Indane nach Anspruch 1:

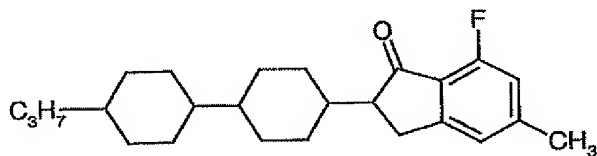


35

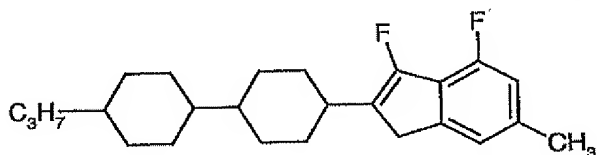
5



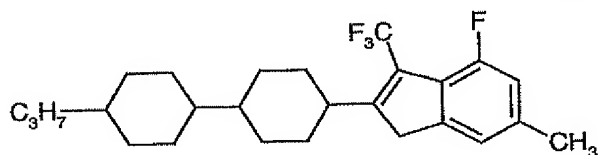
10



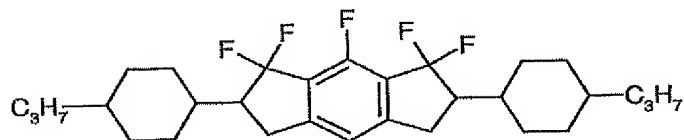
15



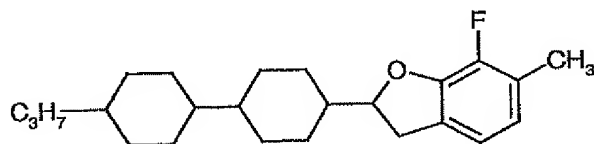
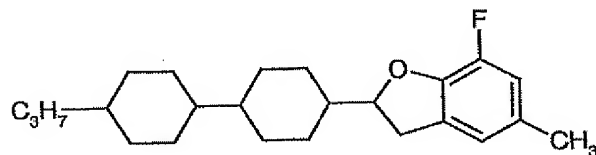
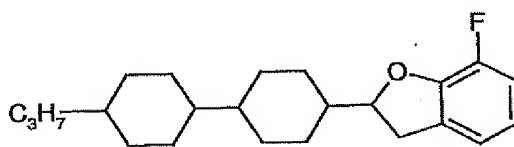
20



25



30



4. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen umfassend mindestens eine Verbindung der Formel (I).

35

5. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige, enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C25/22 C07C43/225 C07C49/697 C07C49/755 C07D307/79
C09K19/32 C09K19/34 G02F1/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, EMBASE, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 09 761 A (MERCK PATENT GMBH) 21 October 1999 (1999-10-21) page 3, line 1-4; claims page 29; table	1-5
Y	DE 199 00 517 A (MERCK PATENT GMBH) 22 July 1999 (1999-07-22) page 2, line 53-59; claims; examples page 19-32; table	1-5
X	JP 08 157463 A (CANON INC) 18 June 1996 (1996-06-18) page 13; example 67; table	1
X	DE 43 03 634 A (MERCK PATENT GMBH) 11 August 1994 (1994-08-11) page 12; example 2	1
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2002

Date of mailing of the international search report

29/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Herzog, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08085

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08 169883 A (DAINIPPON INK & CHEM INC; SAGAMI CHEM RES CENTER) 2 July 1996 (1996-07-02) Reaktionsschema page 8, paragraph 1	1
X	WATANABE M ET AL: "A REGIOSELECTIVE LITHIATION OF ORTHO-CRESOLS USING THE BIS (DIMETHYLAMINO)PHOSPHORYL GROUP AS A DIRECTING GROUP: GENERAL SYNTHESIS OF 2,3-DIHYDROBENZOFURANS INCLUDING NATURALLY OCCURRING NEOLIGNANS" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. TOKYO, JP; vol. 39, no. 12, December 1991 (1991-12), pages 3123-3131, XP002934709 ISSN: 0009-2363 page 3124; table I	1
X	BAVIN P M G ET AL: "COMPOUNDS AFFECTING THE CENTRAL NERVOUS SYSTEM. V. SUBSTITUTED 3-DIALKYLAMINOALKYLINDENES" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON, US, vol. 12, no. 3, 1 May 1969 (1969-05-01), pages 513-516, XP002020326 ISSN: 0022-2623 page 514, column 1; table II	1
X	GATES B D ET AL: "MECHANISTIC ASPECTS AND SYNTHETIC APPLICATIONS OF THE ELECTROCHEMICAL AND IODOBENZENE BIS(TRIFLUOROACETATE) OXIDATIVE 1,3-CYCLOADDITIONS OF PHENOLS AND ELECTRON-RICH STYRENE DERIVATIVES" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 57, 1992, pages 2135-2143, XP002934710 ISSN: 0022-3263 page 2140, column 2 -page 2141, column 1 page 2137; table III	1

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No
PCT/EP 02/08085

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GREIFENSTEIN L G ET AL: "Response of Acidity and Magnetic Resonance Properties to Aryl Substitution in Carbon Acids and Derived Carbanions: 2- and 3-Arylindenes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 25, no. 46, 1981, pages 5125-5132, XP002075253 ISSN: 0022-3263 page 5125, column 1; examples 2B, 2D tables II, VIII, IX page 5131, column 2	1
X	US 2 447 099 A (VOLCKMAR SOLMSSEN ULRICH) 17 August 1948 (1948-08-17) column 2-3; example 1	1
X	DE 279 864 C (FARBENFABRIKEN) 9 October 1913 (1913-10-09) examples 1, 2	1
X	LEDNICER, D. ET AL.: "Mammalian antifertility agents. I. Derivatives of 2,3-diphenylindenes" J. MED. CHEM., vol. 8, 1965, pages 52-57, XP002220475 page 53; table II	1
X	SUZUKI, T. ET AL.: "Superacid-catalyzed electrocyclization of 1-phenyl-2-propen-1-ones to 1-indanones. Kinetic and theoretical studies of electrocyclization of oxonium-carbenium dications" J. AM. CHEM. SOC., vol. 119, no. 29, 1997, pages 6774-6780, XP002220476 Scheme 1 page 6775, column 1	1
X	HURD, C.D. ET AL.: "Directed ring closure in the synthesis of chromans and coumarans from o-allylphenols" J. ORG. CHEM., vol. 5, 1940, pages 212-222, XP002220477 page 214	1
X	LAROCK, R.C. ET AL.: "Palladium-catalyzed heteroannulation of 1,3-dienes by functionally substituted aryl halides" J. ORG. CHEM., vol. 55, no. 11, 1990, pages 3447-3450, XP002220478 page 3449; table I	1
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I
onal Application No
PCT/EP 02/08085

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JHA, G. ET AL.: "Synthesis of indeno'2,1-c!isocoumarins & indeno'2,1-c!isoquinolones" INDIAN J. CHEM., vol. 24B, 1985, pages 440-444, XP009000459 page 441, column 1 page 444, column 1	1
X	BICKERT, P. ET AL.: "Phane des 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacens" ANGEW. CHEM., vol. 94, no. 4, 1982, page 308 XP009000469 column 1, last line	1
X	RUGGLI, P. ET AL.: "Über die Synthese eines linearen Dioxo-dicyclopenteno-benzols" HELV. CHIM. ACTA, vol. 30, 1947, pages 2048-2057, XP009000457 page 2052; example XIV page 2056, last paragraph	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02/08085

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: Continuation of I.2
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claims : 1 (in part) and 2 (in part)

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The search initially yielded a very large number of documents detrimental to novelty. This number is so large that it becomes impossible to determine a subject matter in any of the claims for which protection might justifiably be sought (PCT Article 6). For these reasons a meaningful search covering the full range of the application appears impossible.

Moreover, Claims 1 and 2 relate to an extremely large number of possible compounds, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear supported and disclosed in the above sense.

The search was therefore limited to those compounds of Formulas (Ia) and (Ib) in Claim 1 in which the variable n has the value of at least 1, the variable A is unsubstituted 1,4-cyclohexylene and the variable Z is a single bond. The search thus comprises all synthesis examples and the compounds listed in Claim 3.

Only Claim 3 can be considered as fully searched.

The documents cited as detrimental to novelty for Claim 1 represent just a selection from the documents found.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In onal Application No

PC/EP 02/08085

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19909761	A	21-10-1999	DE 19909761 A1	21-10-1999
DE 19900517	A	22-07-1999	DE 19900517 A1	22-07-1999
JP 08157463	A	18-06-1996	NONE	
DE 4303634	A	11-08-1994	DE 4303634 A1	11-08-1994
			WO 9418285 A1	18-08-1994
JP 08169883	A	02-07-1996	NONE	
US 2447099	A	17-08-1948	NONE	
DE 279864	C		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08085

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C25/22 C07C43/225 C07C49/697 C07C49/755 C07D307/79
C09K19/32 C09K19/34 G02F1/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte(r) Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, EMBASE, CHEM ABS Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 09 761 A (MERCK PATENT GMBH) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Seite 3, Zeile 1-4; Ansprüche Seite 29; Tabelle	1-5
Y	DE 199 00 517 A (MERCK PATENT GMBH) 22. Juli 1999 (1999-07-22) Seite 2, Zeile 53-59; Ansprüche; Beispiele Seite 19-32; Tabelle	1-5
X	JP 08 157463 A (CANON INC) 18. Juni 1996 (1996-06-18) Seite 13; Beispiel 67; Tabelle	1
X	DE 43 03 634 A (MERCK PATENT GMBH) 11. August 1994 (1994-08-11) Seite 12; Beispiel 2	1
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Herzog, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 08 169883 A (DAINIPPON INK & AMP;CHEM INC; SAGAMI CHEM RES CENTER) 2. Juli 1996 (1996-07-02) Reaktionsschema Seite 8, Absatz 1	1
X	WATANABE M ET AL: "A REGIOSELECTIVE LITHIATION OF ORTHO-CRESOLS USING THE BIS (DIMETHYLAMINO)PHOSPHORYL GROUP AS A DIRECTING GROUP: GENERAL SYNTHESIS OF 2,3-DIHYDROBENZO[B]FURANS INCLUDING NATURALLY OCCURRING NEOLIGNANS" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. TOKYO, JP, Bd. 39, Nr. 12, Dezember 1991 (1991-12), Seiten 3123-3131, XP002934709 ISSN: 0009-2363 Seite 3124; Tabelle I	1
X	BAVIN P M G ET AL: "COMPOUNDS AFFECTING THE CENTRAL NERVOUS SYSTEM. V. SUBSTITUTED 3-DIALKYLAMINOALKYLINDENES" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON, US, Bd. 12, Nr. 3, 1. Mai 1969 (1969-05-01), Seiten 513-516, XP002020326 ISSN: 0022-2623 Seite 514, Spalte 1; Tabelle II	1
X	GATES B D ET AL: "MECHANISTIC ASPECTS AND SYNTHETIC APPLICATIONS OF THE ELECTROCHEMICAL AND IODOBENZENE BIS(TRIFLUOROACETATE) OXIDATIVE 1,3-CYCLOADDITIONS OF PHENOLS AND ELECTRON-RICH STYRENE DERIVATIVES" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 57, 1992, Seiten 2135-2143, XP002934710 ISSN: 0022-3263 Seite 2140, Spalte 2 -Seite 2141, Spalte 1 Seite 2137; Tabelle III	1

-/-

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GREIFENSTEIN L G ET AL: "Response of Acidity and Magnetic Resonance Properties to Aryl Substitution in Carbon Acids and Derived Carbanions: 2- and 3-Arylindenes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 25, Nr. 46, 1981, Seiten 5125-5132, XP002075253 ISSN: 0022-3263 Seite 5125, Spalte 1; Beispiele 2B,2D Tabellen II,VIII,IX Seite 5131, Spalte 2	1
X	US 2 447 099 A (VOLCKMAR SOLMSEN ULRICH) 17. August 1948 (1948-08-17) Spalte 2-3; Beispiel 1	1
X	DE 279 864 C (FARBENFABRIKEN) 9. Oktober 1913 (1913-10-09) Beispiele 1,2	1
X	LEDNICER, D. ET AL.: "Mammalian antifertility agents. I. Derivatives of 2,3-diphenylindenes" J. MED. CHEM., Bd. 8, 1965, Seiten 52-57, XP002220475 Seite 53; Tabelle II	1
X	SUZUKI, T. ET AL.: "Superacid-catalyzed electrocyclization of 1-phenyl-2-propen-1-ones to 1-indanones. Kinetic and theoretical studies of electrocyclization of oxonium-carbenium dications" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 119, Nr. 29, 1997, Seiten 6774-6780, XP002220476 Scheme 1 Seite 6775, Spalte 1	1
X	HURD, C.D. ET AL.: "Directed ring closure in the synthesis of chromans and coumarans from o-allylphenols" J. ORG. CHEM., Bd. 5, 1940, Seiten 212-222, XP002220477 Seite 214	1
X	LAROCK, R.C. ET AL.: "Palladium-catalyzed heteroannulation of 1,3-dienes by functionally substituted aryl halides" J. ORG. CHEM., Bd. 55, Nr. 11, 1990, Seiten 3447-3450, XP002220478 Seite 3449; Tabelle I	1

-/-

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JHA, G. ET AL.: "Synthesis of indeno[2,1-c]isocoumarins & indeno[2,1-c]isoquinolones" INDIAN J. CHEM., Bd. 24B, 1985, Seiten 440-444, XP009000459 Seite 441, Spalte 1 Seite 444, Spalte 1	1
X	BICKERT, P. ET AL.: "Phane des 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacens" ANGEW. CHEM., Bd. 94, Nr. 4, 1982, Seite 308 XP009000469 Spalte 1, letzte Zeile	1
X	RUGGLI, P. ET AL.: "Über die Synthese eines linearen Dioxo-dicyclopenteno-benzols" HELV. CHIM. ACTA, Bd. 30, 1947, Seiten 2048-2057, XP009000457 Seite 2052; Beispiel XIV Seite 2056, letzter Absatz	1

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1(part),2(part)

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen lässt, wofür in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT). Aus diesen Gründen erscheint eine sinnvolle Recherche über den gesamten Bereich der Patentansprüche unmöglich.

Zudem beziehen sich die Ansprüche 1 und 2 auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen.

Die Recherche wurde daher beschränkt auf diejenigen Verbindungen der Formeln (Ia) und (Ib) in Anspruch 1, in denen die Variable n mindestens den Wert 1 hat, die Variable A unsubstituiertes 1,4-Cyclohexylen bedeutet und die Variable Z für eine Einfachbindung steht. Die Recherche umfasst damit alle Synthesebeispiele und die in Anspruch 3 aufgelisteten Verbindungen.

Lediglich Anspruch 3 kann als vollständig recherchiert betrachtet werden. Die als neuheitsschädlich für Anspruch 1 zitierten Dokumente stellen lediglich eine Auswahl aus den gefundenen Dokumenten dar.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 1(part), 2(part)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/08085

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19909761	A	21-10-1999	DE 19909761 A1	21-10-1999
DE 19900517	A	22-07-1999	DE 19900517 A1	22-07-1999
JP 08157463	A	18-06-1996	KEINE	
DE 4303634	A	11-08-1994	DE 4303634 A1	11-08-1994
			WO 9418285 A1	18-08-1994
JP 08169883	A	02-07-1996	KEINE	
US 2447099	A	17-08-1948	KEINE	
DE 279864	C		KEINE	